# 566

# ZEITSCHRIFT

FÜR

# KRYSTALLOGRAPHIE

UND

# MINERALOGIE

UNTER MITWIRKUNG

ZAHLREICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES

HERAUSGEGEBEN

VON

# P. GROTH

# EINUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 179 FIGUREN IM TEXT, 15 LITHOGR. TAFELN UND 3 STEREOPHOTOGRAMMEN





VERLAG VON WILHEEM ENGELMANN

1913





# Inhaltsverzeichnis des einundfünfzigsten Bandes.

	Heft I. (Geschlossen am 10. März 1912.)	ite
I.	V. M. Goldschmidt, über die Winkeländerung der Krystalle bei tiefen Tem-	
	peraturen. (Mit 5 Textfiguren)	1
II.	Derselbe, über ein mehrkreisiges Goniometer und seine Anwendung. (Mit	
		28
III.	Derselbe, über Quarz von Finse in Norwegen. (Hierzu Tafel I)	40
	K. Zimányi, über den Hämatit vom Arany-Berge und von Déva im Comi-	
		49
V.	A. E. H. Tutton und Mary W. Porter, die krystallographischen Beziehungen	
	der Doppelchromate der Alkalien und des Magnesiums. (Mit 10 Textfiguren)	53
VI.	Auszüge.	
	1. P. Schorigin, über die Krystallform des 3,4-Dimethylbenzophenons	85
	2. W. Vernadsky, über Lücken in isomorphen Mischungsreihen 8	85
	3. Derselbe, über Cäsium in Feldspäten	88
	4. A. Iwanow, die Mineralien der Insel Tscheleken	89
	5. K. Nenadkewicz, Turanit und Alaït, zwei neue Vanadin-Mineralien	91
		91
	7. G. Tschernik, Resultate der chemischen Untersuchung eines kau-	
		93
	8. J. Samojlow, über Cölestin von Petschischtschi bei Kasan	94
	9. W. Vernadsky, über die Verbreitung der chemischen Elemente in	
		94
	10. G. Tschernik, Resultate der chemischen Untersuchung von zu-	
	sammen vorkommendem Mosandrit und Wöhlerit, sowie einiger	
		97
	22, 21, 20,000,000, 0000	99
	12. N. Surgunow, monokline Varietät des Na-Alauns	
	13. P. Pilipenko, Selen in den Mineralien vom Altai	
	14. Derselbe, über Bertrandit im Altai-Gebirge	
	15. J. Samojlow, über das Wasser des Kaolinits	06
	16. W. Vernadsky, über Isomerie in der Gruppe der Alumo- und	0.0
	Ferri-Silicate	08
	17. G. Tschernik, Resultate der chemischen Untersuchung eines Uran-	40
	minerals von der Insel Borneo	
	18. A. Fersmann, Beiträge zur Mineralogie der Insel Elba 1	11
	19. S. Weyberg, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammen-	40
	setzung der gesteinsbildenden Glimmer	12

Heft II. (Geschlossen am 8. Mai 1912.)	
VII 4 Pochettino, liber die Luminescenzerscheinungen in Krystallen 118	3
VIII M. Löw. Beiträge zur krystallographischen Kenntnis des Realgars von	
Folsöhénya (Hierzu Tafel III)	2
IX. Derselbe, die Producte der Reaction von Mercuriammoniumchlorid und	
Methyliodid. (Mit 10 Textfiguren)	8
X. H. Baumhauer. Arsenoferrit, ein neues Glied der Pyritgruppe. (Mit	
1 Textfigur)	3
XI. K. Zimányi, über Pyritkrystalle von Spanish Peaks in Colorado. (Mit	
1 Textfigur)	6
XII. M. Seebach und F. P. Paul, über Kieselzinkerz von Santa Eulalia bei	
Chihuahua, Mexico; ein Beitrag zur Kenntnis der Krystallformen	
dieses Minerals. (Hierzu Tafel IV—VI)	9
XIII. Auszüge.	_
1. H. Backlund, über die Olivingruppe	1
2. F. Loewinson-Lessing, über ein neues Platinvorkommen im Ural-	
gebirge (Ssinija Gori bei Barantschi)	8
3. W. Luczisky, krystallographische Untersuchung eines Kalium-	0
Vanadium-Wolframats	8
Heft III. (Geschlossen am 20. Juni 1912.)	
XIV. St. Kreutz, Beiträge zur Kenntnis der in enantiomorphen Formen kry-	
stallisierenden Substanzen. I. (Mit 10 Textfiguren und Tafel VII) 20	9
XV. W. T. Schaller, die Krystallform des Natronamblygonits. (Mit 1 Text-	
figur)	6
XVI. J. Siiβ, Krystallisation gemischter Lösungen von Manganchlorür und	
Kaliumchlorid. (Mit 14 Textfiguren)	8
XVII. J. E. Pogue und V. Goldschmidt, Zwei Quarze von Alexander County.	
(Mit 8 Textfiguren)	19
XVIII. Kürxere Originalmitteilungen und Notizen.	
1. J. Beckenkamp, Bemerkung zu der Mitteilung von V. M. Gold-	
schmidt: über die Winkeländerung der Krystalle bei tiefen Tem-	7.4
peraturen	14
2. V. M. Goldschmidt, Erwiderung	14
four)	75
figur)	(0)
dinats von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald). (Mit 1 Textfigur) 27	70
5. Derselbe, Adamin von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald) 27	70
6. Derselbe, über Kupferuranit von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald) 27	70
XIX. Auszüge.	(0)
1. P. Zemjatschensky, krystallogenetische Studien. I. Der Einfluß	
fremder Körper auf die Krystallform. Die Krystallisation des	
Alauns	80
2. D. Beljankin, petrographische Studien aus dem Ilmengehirge 28	83
5. W. Ischirwinsky, zur Mineralogie Transkasniens	85
4. P. Gristschinsky, krystallographische und chemische Untersuchung	
des Calcits von der Halbinsel Kijk-Atlama Krim	85
o. F. Dorissow, *Kubische Quarze« von Schunga und Woll Ostrow	
im Gouvernement Olonez	

		Seite
6.	P. Borissow, Krystalle von Feldspat und Glimmer in Dolomiten der	
	Umgegend der Stadt Powenez (Gouvernement Olonez)	286
7.	J. Andrejew, Löslichkeit verschiedener Flächen eines und desselben	
	Krystalls	287
8	L. Tschugajew und W. Pokrowsky, zur Theorie des Spintariskops	
	W. Burdakow, über Darstellung und Zusammensetzungen der Dop-	400
U.	v. Darackow, uper Darstending und Zusammensetzungen der Dop-	000
10	pelverbindungen Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> X <sub>2</sub> mit Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	290
10.	W. Ipatjew und W. Werchowsky, über die Verdrängung der Metalle	
	aus wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen	
	Drucken und Temperaturen	
	S. Žemčužnij und F. Rambach, die Mischungen der Alkalichloride	290
12.	A. Fersmann, Materialien zur Untersuchung der Zeolithe Rußlands.	
	II. Wellsit aus der Umgegend von Simferopol und seine Para-	
	genesis	291
13.	A. K. Boldyreff, Krystalle von Bromdinitrobenzol C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
	[1,2,4,] und der isomorphen 50%-Mischung von C6H3Br(NO2)2	
	und C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [1,2,4]	294
14.	E. v. Fedorow, Krystalle von HgCl von Nikitowka	
	Derselbe, Versuche, die den beträchtlichen Unterschied in der	200
	Löslichkeit verschiedener Krystallflächen deutlich demonstrieren	295
16	Derselbe, zinkhaltiger Troilit als Sublimations-Hüttenproduct	
	E. v. Fedorow, verschiedene Löslichkeit der Krystallflächen, wie sie	200
2	im Mineralreiche auftritt	296
18	Derselbe, interessante Stufen von Kalifeldspäten aus dem Museum	200
10.		200
10	des Berginstituts	200
10.		906
90	und des Winkels der optischen Axen in zonar gebautem Epidot	230
20.	W. J. Sokolow, optische Symbole der Mineralien: Puschkinit, Kai-	907
01	nit, Barytocalcit, Waluewit und Cyanit	291
21.	E. S. von Fedorow, Barytocalcit und Pseudomorphose von Baryt	207
00	nach Barytocalcit	
	Derselbe, natürliche Ätzfiguren am Topas	298
23.	Derselbe, Krystalle des mineralogischen Museums des Berginsti-	
	tuts	
	${\it D. N. Artemieff, Krystalle von K}_2Cr_2O_7, deren Structur und Zwillinge$	298
25.	E. S. v. Fedorow, ein zweifelhafter Augitzwilling von den Monti	
	Rossi	299
26.	W. W. Nikitin, ein Fall secundärer Feldspatbildung in primären	
	Feldspäten des Porphyrs. Eine neue Combination von Zwillings-	
	gesetzen in Vierlingskrystallen. Zwillinge nach der Axe a und	
	nach der dazu senkrechten Geraden	300
27.	E. S. v. Fedorow, eine hypoparallele Verwachsung am Aragonit	
	von Bilin	300
28.	A. E. Kupffer, zur Frage über die Bildung des tellurischen Eisens	
	aus den Sumpferzen	300
29	E. S. von Fedorow, Spuren trikliner Syngonie im Orthoklas	300
30	Derselbe, zur Frage nach der Bildung von Zwillingslamellen am	
00.	Mikroklin	
31	W. Vernadsky, Paragenesis der chemischen Elemente in der Erdkruste	
		302

Seite

		N. Belaïew, Studien über die Widmanstätten'schen Figuren bei den Meteoriten und bei den irdischen Legierungen. I. Künstliche Nachbildung der Meteorstructur in Eisen- und Kohlenstofflegierungen P. N. Tschirwinsky, über die Krystalle der Cyklohexendimethyl-	302
		essigsäure CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> C· C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · COOH	303
	35.	W. Voigt, einige Beobachtungen im Gebiete der Optik anisotroper	
		Derselbe, eine Einwirkung natürlich activer Körper auf das an ihnen reflectierte Licht	
		K. Försterling, über die Reflexion des Lichtes an natürlich activen Körpern	
	36.	W. F. Holman, die piëzoelektrische Erregung von Rohrzucker. E. Dorn und W. Lohmann, Bestimmung der optischen Constanten	305
		flüssiger Krystalle	306
	00.	im hydraulischen Strömungszustande. (Ein Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der krystallinischen Flüssigkeiten)	309
	39.	F. Conrat, über das Verhalten der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunkt	
	40.	E. Bose, zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten	310
	41.	A. Pflüger, Steinsalzoptik im Ultraviolett	
		von Becquerelstrahlung	311
		<ul> <li>W. S. Gripenberg, über die Krystallisation dünner Selenplatten</li> <li>J. Weiβ und J. Königsberger, über die Thermokräfte einiger Metall-</li> </ul>	
	46	oxyde und -sulfide	
		. B. Halle, ein Vorschlag zur Aufstellung einer neuen Härteskala für	
	48	Krystalle	
	49	chemische Bedeutung	
	50	und Nitrat in den Kalisalzlagerstätten	3
	51	system Na <sub>2</sub> O—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> E. Löwenstein, über Hydrate, deren Dampfspannung sich continuier	317
	52	lich mit der Zusammensetzung ändert	318
	53	3. O. Hauser, über die Keilhauit-Zirkelitgruppe und ein neues, diese	r . 320
		Heft IV. (Geschlossen am 6. Juli 1912.)	
X	X. W.	T. Schaller, Beitrag zur Kenntnis der Turmalingruppe. (Mit 4 Text	
	figu	ren)	. 320

	Inhaltsverzeichnis des einundfünfzigsten Bandes.	VII
XXI	I. H. Baumhauer, über den Krystallbau der Lithionglimmer und die Ver-	eite
24.24.1	wachsung von Lepidolith und Muscovit. (Hierzu Tafel VIII und IX und	
	1 Textfigur)	244
XXII	. V. Goldschmidt, ein Schleifgoniometer. (Mit 3 Textfiguren)	
	I. V. Goldschmidt und R. Schröder, Pyromorphitzwilling. (Mit 2 Textfiguren)	
	C. B. Ježek, Vrbait, ein neues Thalliummineral von Allchar in Macedonien.	) U iii
	(Hierzu Tafel X)	365
XXV	. Fr. Křehlík, chemische Untersuchung des Vrbaits. (Mit 1 Textfigur)	379
	I. Auszüge.	
	1. G. Bruni und D. Meneghini, Bildung und Zersetzung von Misch-	
	krystallen zwischen Alkalinitraten und Nitriten	384
	2. W. Biltz, Nachtrag zu der Mitteilung über das Vorkommen von	
	Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagerstätten	384
	3. W. Biltz und E. Marcus, über das Vorkommen von Kupfer in dem	
	Staßfurter Kalisalzlager	384
	4. E. Lehmann, Krystallform von β-Cincholoiponsäurechlorhydrat.	
	5. O. Hauser und L. Finkh, über Plumboniobit	385
	6. A. Gutbier und M. Rieß, Krystallform von Iridium- und Osmium-	
	doppelhalogeniden	386
	7. H. Steinmetz, Krystallform von Mercuritribromäthylenid Hg (CBr:	
	$\operatorname{CBr}_2)_2$	
	8. O. Hauser und F. Wirth, die Erden der Euxenite	386
	9. C. Täuber, Krystallform des neutralen Strychninracemates und des	
	neutralen d-Strychnintartrates	
	10. K. Heydrich, Krystallform des Cinchoninons C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>2</sub>	
	11. A. Hintze, Krystallform der racemischen Glutaminsäure	
	12. C. Hintze, Krystallform einiger Derivate der Benzotetronsäure.	388
	13. A. Fock, Krystallform des sauren Cermaleïnates (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ce <sub>2</sub> ·	200
	$(C_4H_4O_4)_3 \cdot 15H_2O \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	389
	14. V. M. Goldschmidt, krystallographische Untersuchung aromatischer	200
	Verbindungen	
	15. G. Linck, über die Bildung der Kalksteine	
	16. Derselbe, über die Entstehung der Dolomite	
	18. A. Gabriel, über Verwitterung der Mineralien durch Adsorption	
	19. H. E. Boeke, Vorrichtung für mikroskopische Beobachtung bei	DUL
	tiefen Temperaturen	392
	20. A. Schwantke, die Brechungscoöfficienten des Moldavits	
	21. Derselbe, elementarer Beweis des Zonengesetzes als Übungsbeispiel	002
	zur Zonenrechnung	392
	22. O. Mügge, Radioactivität und pleochroitische Höfe	392
	23. C. Doelter, über die Stabilität der durch Radium erhaltenen Far-	
	ben der Mineralien	395
	24. R. Brauns, der Einfluß von Radiumstrahlen auf die Färbung von	
	Sanidin, Zirkon und Quarz. Krystallform des Zirkons aus Sani-	
		395
	25. H. Leitmeier, eine Opalbreccie von Gleichenberg in Steiermark.	396
	Derselbe, Berichtigung zu vorstehender Arbeit	
	26. M. Henglein, ein Herderitzwilling vom Epprechtstein	

27.	F. Cornut und A. Himmelbauer, der dritte Fund von Zeophyllit	207
	im böhmischen Mittelgebirge (Krebshöhe bei Schönpriesen)	591
28.	A. Bergeat, Nontronit, gebildet durch die Einwirkung von Eisen-	397
	sulfatlösung auf Wollastonit	001
29.	Verwachsung von Carnallit und Eisenglanz	398
90	F. Kern, über ein Vorkommen des Disthens im Granatglimmer-	
5U.	schiefer des Lauffenberges bei Radenthein	399
21	H. Merensky, vorläufige kurze Angaben über die Diamantvorkommen	
OI.	von Liideritzhucht	399
	Derselbe, die Diamantvorkommen in Lüderitzland, Deutsch-Süd-	
	westafrika	399
	H. Lotz. über die Diamantablagerungen bei Lüderitzbucht	399
	J. Kuntz, über die Herkunft der Diamanten von Deutsch-Südwest-	
	afrika	399
	E. Kaiser, über Diamanten aus Deutsch-Südwestafrika	399
	P. Range, die Diamantfelder bei Lüderitzbucht	399
	Percy A. Wagner, die diamantführenden Gesteine Südwestafrikas	399
	Voit, die Diamantenfelder bei der Conceptionbucht	599
	Percy A. Wagner, The origin of the German South West African	200
	Diamonds	400
	H. L. Harger, Diamonds of German South West Africa	
	R. Scheibe, Natur und Aussehen der Diamantfelder in Deutsch-	
	Südwestafrika	
32.	Joh. Königsberger, Methoden zur Erkennung und Messung optischer	
	Anisotropie undurchsichtiger Substanzen	
	Derselbe, Nachtrag zu »Vorrichtung zur Erkennung und Messung	
	geringster Doppelbrechung«	
33.	R. Brauns, über Pyromorphit, insbesondere aus der Umgebung	
0.1	von Rheinbreitbach am Rhein	
34.	F. Slavík, Phenakit von Brasilien	
25	E. Hussak †, ein neues Vorkommen von Phenakit in Brasilien.	402
50,	M. Belowsky, über den angeblichen, als Leucituranolith bezeichneten Meteoriten von Schafstädt bei Merseburg	
36	C. Hlawatsch, die Krystallform des Benitoits	400
00,	H. Baumhauer, über die Winkelverhältnisse des Benitoits	403
37.	A. Johnsen, über dichteste Kugelpackung in Erbsen- und Rogen-	. 400
	steinen und die Entstehung des "dodekaëdrischen Kalkes"	403
38.	. A. Schwantke, die Beimischung von Ca im Kalifeldspat und die	3
	Myrmekitbildung	403
39	. F. Cornut, über die Verbreitung gelartiger Körper im Mineralreich	
	ihre chemisch-geologische Bedeutung und ihre systematische	9
	Stellung	404
	Derselbe, die Bedeutung gelartiger Körper in der Oxydationszone	9
40	der Erzlagerstätten	. 404
41	R. Görgey, eine neue Apatitvarietät aus Elba.	. 404
49	A. Atterberg, Analysen dreier Laterite aus Brasilien	. 404
43	Alf. Himmelbauer, Bemerkungen über das Phenylsulfid  Derselbe, neue Mineralvorkommen aus Niederösterreich	. 405
	, nede mineralvorkommen ans Niederösterreich	406

		Seite
44.	G. Spezia +, über das metallische Natrium als die angebliche Ur-	
	sache der natürlichen blauen Farbe des Steinsalzes	405
45.	C. Gagel und H. Stremme, über einen Fall von Kaolinbildung im	
	Granit durch einen kalten Säuerling	406
	A. Sachs, das erstbekannte schlesische Topasvorkommen	407
47.	E. Weinschenk, die kosmische Natur der Moldavite und ver-	
	wandten Gläser	407
	A. Kzehak, die angeblichen Glasmeteoriten von Kuttenberg	407
	Franz E. Sueß, Notizen über Tektite	407
	E. Weinschenk, zum Streit über die Echtheit der Moldavite	407
48.	Fr. Tućan, kurze Notiz über Dolomit	
	L. Milch, über Eiskrystalle	
	Percy A. Wagner, über skeletförmigen Apatit aus dem Kimberlit	
	der de Beers-Grube, Kimberley, Südafrika, und die Anwendung	
	einer Kochsalzschmelze zum Nachweis desselben	408
51.	V. Dürrfeld, Whewellit von der Grube St. Sylvester bei Urbeis	
	im Weilertal (Vogesen)	409
52.	J. Höfle und G. Vervuert, über Kaliumquecksilberjodid	409
	E. Dittler, Umwandlungspseudomorphose von Dolomit nach Calcit	200
	aus Schemnitz, Ungarn	409
54	C. Doelter, Heizmikroskop mit elektrischer Heizung	
	Br. Baumgärtel, über Sphärosiderite in unmittelbarer Nachbar-	100
00.	schaft des Rammelsberger Kieslagers	409
56	L. Weber, über die Brechungsexponenten des Apatits von der	100
00.	Knappenwand	410
57	R. Lang, über Kaolinit in Sandsteinen des schwäbischen mittleren	110
	Keupers	410
58	J. Niedźwiedzki, zur mineralogischen Terminologie	410
	R. Löffler, über die optischen Anomalien des gesteinsbildenden	110
00.	Apatits	411
60	R. Bellini, über das Vorkommen von Pelagosit auf der Insel Capri	
	R. Brauns, die Brechungsexponenten einiger künstlicher Edel-	TIL
01.	steine	111
69	St. J. Thugutt, Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wasser-	TII
04.	gehaltes der Zeolithe	411
62	A. Sigmund, über ein Nephritgeschiebe von außergewöhnlicher	TIL
00,	Größe aus dem Murschotter bei Graz	119
GA	B. Karandéeff, thermische Analyse des Systems K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —KF	
	E. Rimann, der kalkspatführende Granit von Schmiedeberg im	414
00.	Riesengebirge	110
CC	E. Kaiser, das Steinsalzvorkommen von Cardona in Catalonien.	
		415
67.	R. Brauns, Mitteilungen aus dem mineralogischen Institut der Uni-	410
00	versität Bonn, 5. Sanidin vom Leilenkopf bei Niederlützingen.	413
68.	L. Milch, über Zunahme der Plasticität bei Krystallen durch Er-	
	höhung der Temperatur. Erste Mitteilung, Beobachtungen an	4 + 4
00	Steinsalz	414
69.	H. Thiene, über Apatit und Beryll von Donkerhoek (Deutsch-Süd-	145
m.c.	westafrika)	415
70.	H. E. Boeke, Rinneït, ein neu gefundenes, eisenchlorürhaltiges Salz-	
	mineral	415

	Seite	
H. E. Boeke, das Rinneïtvorkommen von Wolkramshausen am Süd-		
harz. Ein Beitrag zur Salzpetrographie	415	
O. Schneider, Zur Krystallform des Rinneïts	415	
Heft V. (Geschlossen am 14. August 1912.)		
XXVII. C. Hlawatsch, Bemerkungen zur Definition des Isomorphismus	417	
XXVIII. J. Beckenkamp, neue Beobachtungen über die optischen Anomalien		
der Alaune. (Mit 2 Textfiguren)	492	
der Alaune. (Mit 2 Textinguren)	102	
XXIX. K. Bleicher, über die Krystallformen der äthan- und bromäthansulfon-	509	
sauren Salze. (Mit 17 Textfiguren)	002	
XXX. V. Rosický, Preslit, ein neues Mineral von Tsumeb in Deutsch-Süd-	501	
westafrika. (Hierzu Tafel XI)	921	
XXXI. Auszüge.		
1. H. Stremme, über die Beziehungen einiger Kaolinlager zur Braun-		
kohle	527	
2. F. Rinne, durch Entgasung bewirkte Krystallisationen in Schmelz-		
flüssen	527	
3. Luise Hezner, Petrographische Untersuchung der krystalliner		
Schiefer auf der Südseite des St. Gotthard (Tremolaserie)		
4. H. Leitmeier, der Basalt von Weitendorf in Steiermark und die		
Mineralien seiner Hohlräume		
5. J. Kruse, das Vorkommen und die Eigenschaften des Anglesits		
aus dem Siegerlande		
6. Marg. Schmidt, über das Verhalten der Mischungen von Oligoklas		
mit Enstatit und Augit im Schmelzfluß		
7. H. Langerfeld, Beiträge zur Kenntnis der structurellen und mine-		
ralogischen Eigentümlichkeiten der granitischen Gesteine der	r	
Zinnerzlagerstätten in Cornwall	531	
8. C. Bumüller, über Kalkspatkrystalle von Oberscheld	532	
9. Franz Hundeshagen, Über die Anwendung organischer Farbstoffe		
zur diagnostischen Färbung mineralischer Substrate	533	
10. R. Brauns, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung		
der devonischen Eruptivgesteine im Gebiete der Lahn und Dill		
11. Alfred Bergeat, der Granodiorit von Concepción del Oro im Staate		
Zacatecas (Mexico) und seine Contactbildungen		
12. Ernst Kleinfeldt, Ätzfiguren am Eisenglanz und verwandte Er		
scheinungen		
13. K. A. Redlich, der Magnesit bei St. Martin am Fuße des Grimming		
(Ennstal, Steiermark) ,		
14. Max Priehäusser, die Nickelmagnetkieslagerstätten von Varallo	-	
Sesia, Provinz Novara		
	. 044	
Heft VI. (Geschlossen am 22. September 1912.)		
XXXII. A. L. W. E. van der Veen, die Symmetrie des Diamanten. (Hierzu Ta		
fel XII und XIII 3 Stereophotogramme und 70 Conte	= = 4 =	
fel XII und XIII, 3 Stereophotogramme und 70 Textfiguren) XXXIII. O. B. Böggild. Beobachtungen üben die Minagelien der Kr. Vill.	. 545	
XXXIII. O. B. Böggild, Beobachtungen über die Mineralien der Kryolithgruppe		
(Hierzu Tafel XIV und 6 Textfiguren).	. 591	
XXXIV. Derselbe, die stalaktitischen Mineralien von Ivigtut. (Hierzu Tafel XV	614	

	Inhaltsverzeichnis des einundfünfzigsten Bandes.	XI
XXXV.	R. Canaval, über das Vorkommen von Turmalin auf den Fundkofel-	Seite
	gängen	624
XXXVI.	Auszüge.	
	1. O. Stutzer, die contactmetamorphen Kupfererzlagerstätten von	
		631
	2. F. Cornut, zur Paragenesis des Phönicits von Beresowsk	631
	3. O. v. Keyserling, argentinische Wolframlagerstätten	
	4. M. Lazarević, neue Beobachtungen über die Enargit-Covellin-	
	Lagerstätte von Bor und verwandte Vorkommen	631
	5. W. Hotz, die Erzlagerstätten im östlichen Altai- und im Alatau-	
	Gebirge (Westsibirien)	632
	6. C. Schmidt und J. H. Verloop, Notiz über die Lagerstätte von Ko-	
	balt- und Nickelerzen bei Schladming in Steiermark	
	7. K. A. Redlich, die Typen der Magnesitlagerstätten	
	8. E. Michaelis, die Bleierzgänge von Mahuida in Argentinien	
	9. Müller-Herrings, Magneteisenerz in Süd-Sumatra	
	J. Elbert, Magnet- und Roteisenerzvorkommen in Süd-Sumatra.	633
	10. F. W. H. Adam, die Pegmatitgänge von San Piero in Campo	ena
	auf Elba	660
	Staaten Minas Geraës und Espirito Santo, speciell im Gebiete	
	des Musiahé- und Pomba-Flusses	633
	12. Fr. Schöndorf und R. Schroeder, über Markasit von Hannover und	
	Osnabrück. (Mit 5 Textfiguren)	633
	13. M. Seebach, über das Manganbergwerk im Mausbachtal bei Hei-	
	delberg, ein Beitrag zur Kenntnis des Oberrotliegenden in der	
	Umgebung Heidelbergs	634
	14. W. Salomon, Asphaltgänge im Quarzporphyr von Dossenheim bei	00.4
	8	634
		635
	16. F. Cornu <sup>†</sup> , die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich  Derselbe, Hydrogele des Mineralreichs in den Gruppen der Ele-	635
	mente. Sulfide und Haloidsalze	635
	17. H. Schade, zur Entstehung der Harnsteine und ähnlicher, concen-	
	trisch geschichteter Steine organischen und anorganischen Ur-	
	sprungs	636
	18. C. Doelter, über colloide Färbemittel im Mineralreich	637
	19. C. Doelter und F. Cornu†, die Anwendung der Colloidchemie auf	
	Mineralogie und Geologie	637
	20. F. Cornur und H. Leitmeier, über anologe Beziehungen zwischen	
	den Mineralien der Opal-, Chalcedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit-	200
	und Psilomelanreihe	638
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	638
	22. F. Cornu'r und M. Lazarević, Adsorptionsverbindungen im Mine-	300
		639
	23. F. Cornut, zur Systematik der Colloide des Mineralreiches	
	24. Derselbe, A. Breithaupt, seine Bedeutung für Colloidchemie und	
	Mineralogie	641

Seite	
25. F. Cornu <sup>†</sup> , die Anwendung der histologischen Methodik zur mikro-	
skopischen Bestimmung von Colloiden, namentlich in der Boden-	
kunde	
26. M. Lazarević, Spannungsdoppelbrechung an Hydrogelen des Mi-	
neralreiches	
27. A. Himmelbauer, über ein Verfahren zur Darstellung von colloi-	
dalem Schwefel	
28. E. Dittler, zur Entstehung des Delvauxits	
29. Derselbe, über die Einwirkung organischer Farbstoffe auf Mineral-	
gele	
30. K. Endell, zur quantitativen Bestimmung der Colloide in Thonen 642	
$Autoren register \dots \dots$	
Sachregister $\dots$ 650	
Berichtigungen	
Mitteilung der Redaction	

# I. Über die Winkeländerung der Krystalle bei tiefen Temperaturen.

Von

V. M. Goldschmidt in Kristiania.

(Mit 5 Textfiguren.)

### Einleitung.

Fast alle Eigenschaften der Krystalle sind continuierliche Functionen der absoluten Temperatur. Die vielleicht einzige Ausnahme ist die Symmetrie, die sich mit der Temperatur nur discontinuierlich ändert.

Dagegen können die Dichte, die geometrischen Constanten, die Lichtgeschwindigkeit, die Lichtabsorption usw. für einen Krystall als Größen der folgenden Form betrachtet wurden:

$$A = C + F(T).$$

Die Größe A ist der Zahlenwert, den wir gewöhnlich für die betreffende Eigenschaft angeben, F(T) ist eine continuierliche Function der absoluten Temperatur, und C ist eine charakteristische Constante des Krystalls, der Zahlenwert, den die betreffende Eigenschaft bei der Temperatur  $0^{\circ}$  annimmt<sup>1</sup>). Bei dem absoluten Nullpunkt sind also A und C gleich, daraus folgt, daß F(0) gleich Null ist.

In der gewöhnlichen Krystallographie operiert man mit den Größen A, als ob es sich um C handelte; man vergleicht bei verschiedenen Krystallen die Werte der Winkel, der Brechungsindices, der Dichte, welche bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt worden sind.

Es ist selbstverständlich, daß hieraus Fehler resultieren müssen. Vergleicht man die Werte  $A_1$ ,  $A_2$  statt  $C_1$ ,  $C_2$ , so können Beziehungen, die zwischen den Größen  $C_1$ ,  $C_2$  existieren, verdeckt werden; umgekehrt können zufällige Beziehungen der Größen  $A_1$ ,  $A_2$  solche von  $C_1$ ,  $C_2$  vortäuschen. Die

<sup>4)</sup> Streng genommen müßte  ${\cal C}$  auch auf den Druck Null bezogen werden, statt auf Atmosphärendruck.

Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. LI.

Substitution von A für C ist um so weniger statthaft, als wir in den meisten Fällen zurzeit nichts Genaues über die Größe von F(T) angeben können.

Zu einem exakten Ausbau der krystallographischen Wissenschaft ist es unbedingt erforderlich, die Größen C zu kennen. Der directen Beobachtung zugänglich sind aber nur die Werte A. Wir müssen deshalb die Größen F(T) für das Intervall von  $0^{\circ}$  absolut bis ca.  $300^{\circ}$  absolut zu bestimmen suchen, und hierzu ist das einfachste Mittel die Messung der A-Werte bei tiefen Temperaturen.

Ein Beispiel möge zeigen, um was es sich handelt. Bei einem triklinen Krystall seien fünf Fundamentalwinkel bei gewöhnlicher Temperatur (z. B.  $+20^{\circ}$  C.) gemessen, und zwar hätte man folgende Werte erhalten:  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ ,  $W_4$ ,  $W_5$ . Nun gilt es, diese fünf Fundamentalwinkel auf folgende Form zurückzuführen:  $W_1' + F_1(293)$ ,  $W_2' + F_2(293)$ ,  $W_3' + F_3(293)$ ,  $W_4' + F_4(293)$ ,  $W_5' + F_5$  (293). Das heißt, man muß jede Winkelgröße in zwei Anteile zerlegen, W', die Größe des Winkels bei absolut Null, und F(293), die Veränderung des Winkels durch den Wärmeinhalt zwischen absolut 00 und absolut 293°. Man teilt den Winkel gewissermaßen in einen statischen und einen kinetischen Anteil<sup>1</sup>). In dem Ausdruck »  $W_n' + F_n(293)$ « wird  $W_n'$  wohl immer bedeutend größer sein als  $F_n(293)$ ; bei einigermaßen genauen Berechnungen muß das Glied  $F_n$  (293) aber berücksichtigt werden. So ist beim rhombischen Schwefel, wie weiterhin gezeigt wird, der Winkel (413): (413) bei 293° absolut gleich 90°19′39″, bei 98° absolut 90°45′41″; der statische Anteil dieses Winkels bei 2930 absolut ist somit höchstens 210 mal größer als der kinetische; das Vorzeichen des kinetischen Anteils ist in diesem Falle negativ, der Winkel wird mit zunehmender Temperatur

Unsere Kenntnis des festen Aggregatzustandes ist in den letzten Jahren enorm vergrößert worden.

Die Fortschritte auf diesem Gebiet der Physik und physikalischen Chemie sind von größtem Interesse für die Krystallographen, deshalb sei es mir gestattet, an dieser Stelle einen kurzen Überblick über den jetzigen Stand unseres Wissens zu geben. Ich muß mich dabei auf diejenigen Tatsachen beschränken, die zurzeit einen directen Zusammenhang mit krystallographischen Fragen erkennen lassen.

Die vollständigsten Experimentaluntersuchungen<sup>2</sup>) betreffen die specifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen. Den Anstoß zu diesen Arbeiten gab das Wärmetheorem von W. Nernst, welches verlangt,

<sup>4)</sup> Eine analoge Zweiteilung kann natürlich für die Dichte, Lichtbrechung usw. durchgeführt werden.

<sup>2)</sup> Siehe W. Nernst, Ann. d. Phys. 1911, 36, 395.

daß beim absoluten Nullpunkt die specifische Wärme eines chemisch homogenen, condensierten Systems unabhängig von der Art der auftretenden Modification ist, daß zum Beispiel rhombischer Schwefel und monokliner Schwefel beim absoluten Nullpunkt die gleiche specifische Wärme (bei constantem Druck) besitzen. Die Untersuchungen von Nernst und seinen Schülern ergaben nun das Resultat, daß die specifischen Wärmen aller festen Stoffe mit sinkenden Temperaturen unbegrenzt gegen Null convergieren, eine Tatsache, die in Übereinstimmung mit dem Wärmetheorem steht. Daß der Grenzwert der specifischen Wärme gleich Null ist, folgt aus dem Theorem in der erweiterten Fassung, wie sie M. Planck<sup>1</sup>) formuliert hat.

Von ganz anderen Gesichtspunkten aus ist die Theorie der specifischen Wärme in ähnlicher Weise erweitert worden. In den letzten Jahren hat die Vorstellung Eingang gefunden, daß die Energie eine gewissermaßen atomistische Structur besitzt, daß sie nicht unbegrenzt teilbar ist. Ob diese Structur in dem Wesen der Energie selbst begründet ist, oder ob sie an die Wechselwirkung mit ponderabeln Körpern geknüpft ist, läßt sich noch nicht klar übersehen. Tatsache ist jedenfalls, daß auf vielen Gebieten, vorzüglich aber in der Theorie der Strahlung, die Lehre von Energiequanten große Erfolge aufzuweisen hat. Die Quantentheorie, wie sie von Planck und Einstein dargestellt wurde, läßt es auch verstehen, daß die specifische Wärme fester Körper bei tiefsten Temperaturen Null wird, indem ein Atom des festen Körpers keine geringere Menge Schwingungsenergie aufzunehmen vermag, als das Energiequantum, die Größe  $\beta \nu$ , worin  $\beta = 4,865.40^{-11}$  die Strahlungsconstante von Planck,  $\nu$  die Schwingungszahl des betreffenden Atoms ist.

Nach Einstein's Darstellung wird die specifische Wärme <sup>2</sup>) eines Grammatoms von einem einatomigen festen Körper durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{\beta \, \nu}{T}} \left(\frac{\beta \, \nu}{T}\right)^2}{\left(\frac{\beta^{\, \nu}}{e^{\frac{\beta \, \nu}{T}}} - 4\right)^2}.$$

In dieser Gleichung ist R=4,985 die bekannte Gasconstante, T die absolute Temperatur, e die Basis der natürlichen Logarithmen,  $\beta$  die oben erwähnte Strahlungsconstante,  $\nu$  die Schwingungszahl oder Eigenfrequenz. Hierbei ist  $\nu$  die einzige Größe, die von dem betreffenden festen Körper selbst abhängt; sie läßt sich eindeutig aus dem Verlauf der specifischen Wärme ermitteln. Die derart gefundenen Schwingungszahlen stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Werten für die Eigenfrequenzen,

<sup>4)</sup> Thermodynamik, 3. Aufl., 270.

<sup>2)</sup> Und zwar  $C_v$ , die specifische Wärme bei constantem Volum.

welche sich aus Messungen der Reststrahlen ergeben haben. Ferner besteht nach F. A. Lindemann  $^1$ ) eine sehr einfache Beziehung zwischen Schwingungszahl, Atomvolumen und Schmelzpunkt; auch diese Bestimmung liefert  $\nu$  in vorzüglicher Übereinstimmung mit den anderweitig erhaltenen Zahlen.

Die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten Verlauf der specifischen Wärmen und dem nach Einstein's Formel berechneten ist bei tiefsten Temperaturen nur eine ziemlich gute; die Übereinstimmung wird dagegen eine vollständige, wenn man die obige Formel durch folgende ersetzt, welche Nernst und Lindemann aufgestellt haben:

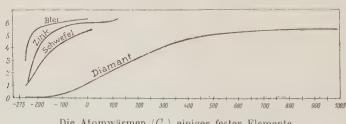
$$C_v = \frac{_3}{^2} R \left\{ \frac{\frac{\beta^{\,\nu}}{T} \left(\frac{\beta\,\nu}{T}\right)^2}{\left(\frac{\beta^{\,\nu}}{e^{\,\overline{T}}} - 1\right)^2} + \frac{\frac{\beta^{\,\nu}}{2\,T} \left(\frac{\beta\,\nu}{2\,T}\right)^2}{\left(\frac{\beta^{\,\nu}}{e^{\,\overline{2}\,T}} - 1\right)^2} \right\}.$$

Ferner gilt angenähert folgende Beziehung zwischen  $C_p$ , der Atomwärme bei constantem Druck, und  $C_v$ , der Atomwärme bei constantem Volum:

 $C_p = C_v + \alpha T^{\frac{3}{2}}$ , worin  $\alpha$  eine für jeden Körper charakteristische Constante ist, die durch die thermische Dilatation bestimmt ist.

Die Übereinstimmung der beobachteten specifischen Wärmen mit der Formel von Nernst und Lindemann ist geradezu erstaunlich, es würde aber zu weit führen, hier das große Zahlenmaterial von Nernst anzuführen. Ich erlaube mir, nur die Änderung der specifischen Wärmen mit der Temperatur an einigen Curven (Fig. 4) zu erläutern.

Fig. 1.



Die Atomwärmen  $(C_p)$  einiger fester Elemente.

Für mittlere und hohe Werte von T folgt bekanntlich aus der Formel von Einstein, sowie aus der von Nernst und Lindemann der Wert von  $C_v$  gleich  $3R = 6^2$ ), also das Gesetz von Dulong und Petit.

Bei Diamant ist der Wert von v extrem groß, daher wird der Wert 6

<sup>4)</sup> Phys. Zeitschr. 1910, 11, 609.

<sup>2)</sup> Daher ist  $C_p$ , der tatsächlich beobachtete Wert, etwas größer als 6.

der specifischen Wärme eines Grammatoms erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht.

Aus diesen Untersuchungen über den thermischen Energieinhalt fester Stoffe kann man mit Nernst schließen, daß alle thermischen Änderungen, die einen merklichen Energieaufwand beanspruchen, mit sinkender Temperatur ebenfalls gegen Null convergieren.

Diese Forderung ist für die thermische Dilatation bestätigt worden. E. Grüneisen<sup>1</sup>) zeigte, daß die kubische Ausdehnung einatomiger fester Körper mit sinkender Temperatur proportional der specifischen Wärme abnimmt.

Auch von anderer Seite (K. Scheel, J. Dewar) ist die thermische Dilatation bei tiefen Temperaturen zum Gegenstand experimenteller Untersuchungen gemacht worden.

An dieser Stelle sei die Bemerkung gemacht, daß ein Dichtemaximum des Diamants bei — 420 kaum existieren dürfte. Die starke Zunahme des linearen Ausdehnungscoöfficienten mit steigender Temperatur (vergl. das rasche Ansteigen der spec. Wärme im Intervall 0° bis + 400° Fig. 4) täuscht ein Dichtemaximum vor, wenn man nach unten extrapoliert. In Wahrheit dürfte der Ausdehnungscoöfficient wie die spec. Wärme gegen Null convergieren<sup>2</sup>).

Auch über das optische Verhalten der Krystalle bei tiefen Temperaturen sind Untersuchungen gemacht worden. F. Rinne und R. Kolb³) maßen die Lichtbrechung des Quarzes bei — 140°. Ferner sind Versuche über Axenwinkel und Auslöschungsrichtungen verschiedener Körper bei tiefen Temperaturen ausgeführt worden (F. Rinne, U. Panichi, H. E. Boeke)⁴). Jean Becquerel bearbeitete hauptsächlich die Gesetze der Absorption und des Drehungsvermögens bei tiefen Temperaturen. Ferner sind die elektrische und thermische Leitfähigkeit, sowie die magnetischen Eigenschaften in dem Gebiet tiefer Temperaturen untersucht worden.

Viele dieser Untersuchungen führten zu neuen unerwarteten Gesetzmäßigkeiten, die man nicht aus dem Verhalten bei höheren Temperaturen erkennen konnte.

Vom chemisch-krystallographischen Standpunkt aus untersuchte A. Ries<sup>5</sup>) das Auftreten von Polymorphie bei tiefen Temperaturen; diese Untersuchung ergab außerordentlich interessante Beziehungen zwischen Molekularbau, thermischem Energieinhalt und Polymorphie.

Wie ich schon in einer vorläufigen Mitteilung 6) kurz dargelegt habe,

<sup>4)</sup> Verh. D. phys. Ges. 1911, 13, 426 und 491, siehe auch Charles A. Lindemann, Phys. Zeitschr. 1911, 12, 1197.

<sup>2)</sup> Vergl. auch E. Cohen u. J. Olie jr., Zeitschr. f. phys. Chem. 1910, 71, 385.

<sup>3)</sup> Neues Jahrb. f. Min. usw. 4940, 2, 438.

<sup>4)</sup> Siehe diese Zeitschr. 1905, 40, 86 u. 410, sowie Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1909, 72.

<sup>5)</sup> Diese Zeitschr. 1911, 49, 513.

<sup>6)</sup> Videnskapsselskapets Forh. 1912, 1, Kristiania.

gibt es jetzt wohl wenige Aufgaben von größerer Bedeutung für die Krystallographie als die Untersuchung der Krystalle möglichst nahe dem absoluten

Nullpunkt.

Als erste Experimentaluntersuchung auf diesem Gebiet wählte ich die thermische Winkeländerung nichtregulärer Krystalle bei tiefen Temperaturen. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt handelt es sich hierbei um die Frage, wie sich die lineare Ausdehnung eines thermisch anisotropen Körpers mit sinkender Temperatur ändert. Der Satz von E. Grüneisen bezieht sich zunächst nur auf die lineare Ausdehnung thermisch isotroper einatomiger Körper, bei nichtregulären Krystallen würde er also den Mittelwert der verschiedenen Ausdehnungscoëfficienten betreffen 1).

Eine Winkeländerung der nichtregulären Krystalle ist aber nicht notwendig mit einer entsprechenden Volumänderung verknüpft, indem die Ausdehnung in einer Richtung durch Zusammenziehung in einer anderen compensiert werden kann. Dieses ist zum Beispiel annähernd der Fall beim Beryll.

Es war daher das Ziel der folgenden Untersuchung, die Größenordnung der thermischen Winkeländerung bei tiefen Temperaturen zu bestimmen.

# Versuchsanordnung.

Zu den Messungen wurde ein Fuess-Goniometer II benutzt. Jede einzelne Winkelmessung ist das Mittel von etwa zehn Repetitionen; dadurch sind Fehler des Teilkreises eliminiert. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurden in der Regel ca. 30 Repetitionen ausgeführt, mit Ablesung bei jeder einzelnen Einstellung.

Die Justierung des Goniometers wurde während der Arbeit mehrfach nachgeprüft und stets befriedigend befunden.

Die Einrichtung eines geeigneten Abkühlungsapparates bot große Schwierigkeiten. Nach mehreren ungeeigneten Constructionen wurde folgender Apparat brauchbar gefunden, der im Princip mit F. Rinne's Kälteapparat<sup>2</sup>) übereinstimmt, jedoch eine weit stärkere Kühlung ermöglicht.

Der Kühlungsapparat³) bestand aus einem oben offenen cylindrischen Metallgefäß A (siehe Fig. 2), welches mit dem Kältemittel gefüllt wurde; Höhe des Gefäßes 84 mm, Durchmesser 56 mm. Von unten ragte in das Gefäß ein Metallrohr B von 42 mm innerer Weite, in welches der Krystall-

<sup>4)</sup> Daß bei einem anisotropen Metall der Mittelwert des linearen Ausdehnungscoëfficienten der specifischen Wärme proportional ist, zeigen die Messungen von Charles A. Lindemann (Phys. Zeitschr. 1911, 112, 1197) an einem Zinkstab zwischen — 250° und + 20°.

<sup>2)</sup> Siehe Neues Jahrb. f. Min. usw. 1910, 2, 138.

<sup>3)</sup> Der Apparat wurde nach meinen Angaben von Herrn Maulwurf, Mechaniker am mineralogischen Institut der Univ. München, ausgezeichnet ausgeführt.

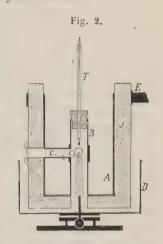
träger von unten hineinragt. 30 mm über dem Boden des Kühlungsgefäßes gingen von dem verticalen Innenrohr zwei Horizontalröhren  $C_1$   $C_2$  aus, welche die Wandung des Kühlungsgefäßes durchsetzen. Diese zwei Rohre hatten eine innere Weite von 5 mm, sie standen senkrecht zueinander, durch sie wurde der Krystall beleuchtet und beobachtet. Das ganze Rohrsystem  $BC_1$   $C_2$  war möglichst dünn abgedreht, um Wärmezufuhr durch Leitung von außen zu hindern. Der Zinnpest halber wurde ausschließlich Hartlötung angewandt. Oben war das Rohr B durch einen Kork verschlossen, durch den das Thermoelement T in einem Glasrohr geführt wurde, derart, daß sich die Lötstelle unmittelbar über dem Krystall befand.

Um den Metallbehälter A war eine Isolationshülle J angebracht; diese bestand in der Reihenfolge von innen nach außen aus: ca. 6 mm dickem Filz, Papier, ca. 2 mm dickes Tuch, 6 gefirnißte Papierhüllen. Den Verschluß oben bildete ein loser Filzdeckel.

Zum Gebrauch des Apparates wurde das Gefäß A bis zum Rand mi flüssiger Luft gefüllt.

Nun zeigte sich sofort der Übelstand, daß die schwere kalte Luft aus dem Rohr B hinausfiel, während warme Luft durch die Rohre  $C_1$   $C_2$  angesogen wurde.

Die Temperatur des Krystalls sank infolgedessen nicht unter ca. —140° bis —150°, ganz ebenso wie in Rinne's Apparat.



Deswegen wurden die Rohre  $C_1$   $C_2$  von außen mittels ganz dünner Deckgläschen verschlossen, sodaß keine Einströmung warmer Luft an irgend einer Stelle stattfinden konnte.

Das Absinken der kalten Luft aus dem Rohr B war aber immer noch lästig, deshalb wurde am Krystallträger ein niedriger, ganz leichter Blecheimer D derart befestigt, daß er gerade den Kälteapparat umschloß. Nun füllte die kalte Luft den Blecheimer, der bis zu den Rohren  $C_1$   $C_2$  reichte, und durch diese Maßnahme wurde der Innnenraum von B wirksam und andauernd gekühlt $^1$ ). Das Beschlagen der Deckgläschen an den Rohren  $C_1$   $C_2$  war etwas störend, durch häufiges Abwischen wurde jedoch die Beobachtung des Krystalls bequem ermöglicht.

Der Krystallträger, der direct auf den Kreuzschlitten des Goniometers aufgeschraubt wurde (bei abgenommener Justiervorrichtung), bestand zu unterst aus einem Kugelgelenk als Justiervorrichtung; dieses trug eine Metall-

<sup>1)</sup> Die Kühlung konnte beschleunigt werden, indem seitlich etwas flüssige Luft in den Eimer D eingegossen wurde.

stange, welche mit dem Blecheimer D verbunden war; auf die Metallstange wurde als eigentlicher Krystallträger ein 40 mm langes Stück Tonpfeifenrohr aufgesetzt und mit etwas Marineleim angekittet. Am oberen Ende des Pfeifenstiels saß der Krystall derart, daß er gerade durch die Röhren  $C_1$   $C_2$  sichtbar war.

Der Krystall wurde schon in ungefähr richtiger Justierung auf den Pfeifenstiel aufgesetzt, zur feineren Justierung diente das Kugelgelenk. Sogar während der Abkühlung konnte eine letzte Justierung durch geringes Neigen des Blecheimers D ausgeführt werden; dies war besonders erwünscht, weil der Krystall oft seine Lage durch die Abkühlung änderte.

Die Befestigung des Krystalls am Krystallträger bot zunächst Schwierigkeiten. Bis zur Temperatur der festen Kohlensäure konnte Wachs benutzt werden, bei der flüssigen Luft versagte es aber, indem es zu spröde wurde und oft ganz zerfiel. Eine Reihe von Messungen wurde an Krystallen gemacht, die mittelst eines dünnen Streifens von Blei, Zinn oder Kupfer am Pfeifenstiel befestigt waren. Zum Schluß fand ich als sehr brauchbares Befestigungsmittel eine Mischung von Wachs und Vaselin. Mit dieser wurde der Krystall auf der oberen Fläche des Pfeifenstiels aufgeklebt und dann — mit Ausnahme der Flächen, welche zur Messung dienten — in dickes Vaselin eingebettet. In der Kälte erhärtete das Vaselin ohne so spröde zu werden, wie das Wachs.

Nach dem Aufsetzen, Justieren und Centrieren des Krystalls wurde der Kälteapparat vorsichtig von oben heruntergelassen; durch einen Arm E war er mit einem Stativ verbunden. Es war oft schwierig, den engen Innenraum des Rohres B über den Krystallträger zu stülpen, ein größerer Innendurchmesser von B hätte aber die Kühlung sehr verschlechtert. Vor jeder Kühlung des Apparates wurde bei abgenommenem Korkverschluß des Rohres B constatiert, daß der Krystallträger bei seiner Drehung nicht die Wandung des feststehenden Gefäßes A1 berührte. Eine Friction an dieser Stelle hätte exacte Winkelmessungen unmöglich gemacht.

Zur Messung wurde flüssige Luft bis über den oberen Rand des Rohres B eingefüllt und durch Nachfüllen stets auf dieser Höhe erhalten. Der Innenraum konnte auf diese Weise bis — 1860 gekühlt werden. Beim Sinken des Flüssigkeitsniveaus stieg die Temperatur rasch auf 1800—1700, hielt sich aber recht lange bei dieser Temperatur.

Zu einer Messungsreihe von ca. 30-40 Ablesungen brauchte ich ca. 0,5 l flüssige Luft.

Zu Messungen bei höheren Temperaturen benutzte ich ein Gemenge von fester Kohlensäure und Alkohol; dabei wurde auch in den Blecheimer D feste Kohlensäure gegeben. Hierbei konnte man leicht Temperaturen von  $-70^{\circ}$  bis  $-78^{\circ}$  erreichen, die man durch Nachfüllen stundenlang erhalten konnte. Die endgültige Deformation des Krystalls war indessen schon sehr

bald erreicht, wenige Minuten nachdem das Thermoelement die betreffende Temperatur angab. Dasselbe gilt für die Messungen mit flüssiger Luft, wie lang ausgedehnte Messungsreihen zeigten.

Zur Temperaturmessung diente ein geaichtes Kupfer-Constantan-Thermoelement. Bis — 78° zeigte es völlig richtig, wie ein Vergleich mit einem Toluolthermometer ergab. Bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigte es etwa 7° zu tief, wofür eine Correction angebracht wurde.

Diese Versuchsanordnung ist keineswegs ideal. Sie genügt aber, um die Größe des Winkelgefälles in dem betreffenden Temperaturgebiet mit einiger Genauigkeit zu messen.

Den Blecheimer D ersetzt man am besten durch ein passend geformtes Dewar-Gefäß, das mit flüssiger Luft gefüllt ist. Das Beschlagen der Glasfenster kann man hindern, indem man zwischen den Fenstern und dem Beobachtungs- und Beleuchtungsfernrohr des Goniometers je einen Rohrstutzen anbringt, in welchem die Luft von Kohlensäure und Wasserdampf befreit ist.

Eine noch bessere Arbeitsweise wäre es, die thermische Deformation durch die lineare Dilatation in den drei Axenrichtungen zu bestimmen. Dies könnte nach der Methode von Fizeau geschehen; man hätte erstens den großen Vorteil, gleichzeitig die Volumänderung zu erfahren, zweitens könnten die Untersuchungen leicht bis zur Temperatur des flüssigen und festen Wasserstoffs ausgedehnt werden.

Da mir indessen kein Interferenzdilatometer zur Verfügung stand, mußte ich mich vorläufig auf die directe Messung der Winkeländerung beschränken.

#### Schwefel.

Als Material dienten teils vorzügliche Krystalle von Sicilien, alle von derselben Stufe, teils künstliche Krystalle aus Schwefelkohlenstoff, sowie ein künstlicher Krystall aus Schwefelammonium.

Die Krystalle von Sicilien zeigten die Formen (001), (010), (011), (111), (113); bei manchen war (111) herrschend, bei anderen (113).

Die künstlichen Krystalle zeigten {001}, {011}, {111}, {113}, davon {111} immer vorherrschend; der Krystall aus Schwefelammonium war einer der gewöhnlichen Zwillinge nach {101} mit langprismatischer Verzerrung.

Zur Befestigung der Krystalle diente bei den ersten Messungen Zinnfolie, zu allen späteren ein Gemenge von Wachs und Vaselin (siehe S. 8). Dieses Klebemittel hatte allerdings den Nachteil, die Krystallflächen des Schwefels langsam anzuätzen, wodurch die Reflexe sehr verschlechtert

wurden. Deshalb konnten an jedem einzelnen Krystall nur relativ wenige Winkel gemessen werden.

Taucht man einfach einen Schwefelkrystall in flüssige Luft, so wird die gelbe Farbe ganz blaß, gleichzeitig zerspringt er durch die plötzliche Abkühlung; bei Erwärmung auf Zimmertemperatur kehrt die gelbe Farbe wieder zurück. Bei langsamer gleichmäßiger Abkühlung dagegen, wie sie auf dem Goniometer stattfindet, bilden sich keine Sprünge; nach Beendigung der Abkühlung sind die Krystalle ganz intact.

Die thermische Winkeländerung ist innerhalb der Messungsfehler völlig reversibel, wie folgende Zahlen erkennen lassen (die Werte jedes Winkels sind in der Reihenfolge der Messungen wiedergegeben).

# Krystall I (Sicilien).

Die Winkel des Schwefels bei +20°C.

Als Grundlage des Axenverhältnisses bei  $+20^{\circ}$  wählte ich die Winkel (444): (4 $\overline{4}$ 4): ( $\overline{4}$ 

Man erhält, mit Berücksichtigung der thermischen Deformation zwischen  $20^{\circ}$  und  $23^{\circ}$  folgende Fundamentalwinkel für  $+20^{\circ}$ :

$$(111): (1\overline{1}1) = 73035'44''$$
  $(111): (\overline{1}11) = 94051'12''$  und daraus  $\mathbf{a}: \mathbf{b}: \mathbf{c} = \mathbf{0.813314}: \mathbf{1:1.90378}.$ 

Die Winkelmessungen an anderen Krystallen derselben Stufe stehen in sehr guter Übereinstimmung mit diesem Axenverhältnis. Die folgenden Winkel sind alle in dem Intervall  $+49^{\circ}$  bis  $+23^{\circ}$  gemessen und auf  $+20^{\circ}$  umgerechnet. Mehrere gleichartige Winkel (auch halbe und Complementwinkel) an demselben Krystall sind zu einem Mittelwert vereinigt, welcher mit  $m_x$  bezeichnet ist. Bei Berechnung des Durchschnittswertes wurde jedem Einzelwinkel dasselbe Gewicht zuerteilt.

- (111): (111): Nr. II 94°50'48"
- (444): (444): Nr. II 73°35′0″
- (114): (114): Nr. I 143°18′51″ $m_2$ , Nr. II 143°19′55″, Nr. V 143°19′22″ $m_5$ , Nr. VIII 143°19′55″; Mittelwert 143°19′22″, berechnet 143°19′34″
- (413): (413): Nr. IV 90049'30", Nr. V 90018'42"m<sub>3</sub>, Nr. VI 90049'38"; Mittelwert 90049'3", berechnet 90049'38"
- (443): (443): Nr. IV 66°44′0″, Nr. VI 66°45′20″; Mittelwert 66°44′40″, berechnet 66°45′43″.

Das von mir angenommene Axenverhältnis steht zwischen den von Schrauf und Kokscharow gegebenen Werten, wie der Vergleich der Winkel zeigt:

	Verf. berechnet:	Schrauf1):	Kokscharow <sup>2</sup> ):
$(111):(\overline{11}1)$	= 443019'34''	443020' 8"	443049'30"
$(444):(4\overline{4}4)$	73 35 14	73 37 24	73 34 22
$(144): (\overline{4}44)$	94 51 12	94 49 29	$94 \ 52 \ 0$
$(113): (\overline{11}3)$	90 19 39	90 20 41	90 49 32
$(443):(4\overline{4}3)$	53 9 32	53 44 24	53 8 54
$(143): (\overline{4}43)$	66 45 13	66 44 43	66 45 38

Bei der im folgenden angewandten Berechnungsweise der thermischen Winkeländerung spielt übrigens der absolute Wert des Axenverhältnisses nur eine untergeordnete Rolle, da nicht die absoluten Winkelwerte bei verschiedenen Temperaturen der Berechnung zugrunde gelegt werden, sondern die Änderung des Winkels bei gegebener Temperaturdifferenz. Dadurch wird es möglich, alle Messungen bei tiefen Temperaturen zur Berechnung zu verwerten, selbst wenn die absoluten Winkelwerte bei keiner Temperatur genau den berechneten entsprechen. Ein Unterschied von 30' in der Lage der Fläche am Krystall ist fast ohne Einfluß auf die Größe der Lagenänderung durch thermische Deformation (s. Anmerk. auf S. 12).

#### Die Winkel des Schwefels bei $-72^{\circ}$ .

Die Messungen bei der Temperatur der festen Kohlensäure wurden alle auf  $-72^{\circ}$  reduciert. Die meisten Messungen wurden nahe dieser Temperatur ausgeführt, die äußersten Grenztemperaturen sind  $-63^{\circ}$  und  $-78^{\circ}$ .

Zur ersten Berechnung der thermischen Winkeländerung dienten die zwei Winkel (413): (413) und (413): (113); die Winkel der Bipyramide (413) sind nämlich fast um das Doppelte empfindlicher gegen Temperaturänderungen als die entsprechenden von (411).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 4887, 12, 320 (siehe die Tabelle S. 337). Diese Zahlen für + 20° sind durch lineare Interpolation aus den Werten für + 42° und + 30° ermittelt.

<sup>2)</sup> Mat. z. Min. Russl. 4870, 6, 368, ohne Temperaturangabe.

Der Winkel (143): (113) wurde an Krystall IV von Sicilien und an dem künstlichen Krystall IV bestimmt. Ich fand:

daraus erhält man den absoluten Wert des Winkels bei  $-72^{\circ}$  gleich  $90^{\circ}19'39'' + 92 \times 8,786'' = 90^{\circ}33'7''$ .

Der Winkel (113): (113) wurde am Krystall IV von Sicilien und an dem künstlichen Krystall IV bestimmt. Ich fand:

Absoluter Wert des Winkels bei -720 gleich

$$53^{\circ}9'32'' + 92 \times 5,311'' = 53^{\circ}17'41''.$$

Aus diesen beiden Winkeln folgt als Axenverhältnis bei - 72°:

$$a:b:c=0.813884:1:1.91205.$$

Als Controlle diente die Änderung der drei Winkel von {111}. Für den Winkel (111): (111) fand ich am Krystall I und II von Sicilien und am künstlichen Krystall I:

Für den Winkel (111): (171) erhielt ich folgende Messungen am Krystall I von Sicilien und an einem Krystall aus  $(NH_4)_2 S$ :

<sup>4)</sup> Mittlere Winkeländerung in " für 4° Temperaturdifferenz, positiv, wenn der Winkel bei steigender Temperatur zunimmt. Wie man sieht, erhält man in der Tat für das Winkelgefälle stets ungefähr denselben Wert, selbst wenn die Lage der Flächen von der normalen so stark abweicht, wie es die Tabellen zeigen.

```
Winkelgefälle:
                  +20^{\circ} 73^{\circ} 35' 18'' - 78^{\circ} 73^{\circ} 40' 18'' - 3,061''
Krystall IS
                -+21 73 35 6 -78 73 40 24
                                                        -3,212
       aus (NH_4)_2 S + 20 73 34 18 -71 73 38 27
                                                        -2.736
                  +20 73 34 48 -71 73 38 38
                                                         -2,527
              Mittelwert des Winkelgefälles - 2,884".
             Berechnet aus {113}
```

Der dritte Winkel von {444}, nämlich (441): (444), bleibt bei der thermischen Deformation fast ungeändert; ich fand folgende Werte am Krystall I von Sicilien und am künstlichen Krystall II:

Die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Winkeländerung ist genügend. Das Axenverhältnis bei -- 72°, das man erhält, wenn man die beobachtete Winkeländerung von (111): (111) und (111): (111) zugrunde legt1), stimmt gut mit dem aus {113} abgeleiteten.

```
-72^{\circ} a:b:c berechnet aus \{113\} = 0,813884:1:1,91205
                    * \{144\}^1 = 0.813976 : 1 : 1.91184
      a:b:c »
-72
```

Als endgültiges Axenverhältnis bei dieser Temperatur wählte ich den Mittelwert a:b:c=0.813930:1:1.91195.

Die Zahlen für das Winkelgefälle, die sich aus diesem Axenverhältnis berechnen lassen, sind auf S. 16 mit den beobachteten Werten verglichen.

#### Die Winkel des Schwefels bei - 1750.

Die Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft wurden im Intervall um - 1750 ausgeführt. Die Grenzwerte der Temperaturen sind - 1650 und - 1810. Die Fundamentalwinkel wurden auch für diese Temperatur zuerst aus der Winkeländerung der Bipyramide (413) bestimmt.

Der Winkel (113): (113) wurde an einem Krystall (Nr. V) von Sicilien und an einem künstlichen Krystall (Nr. III) aus Schwefelkohlenstoff gemessen. Ich erhielt folgende Zahlenwerte:

<sup>4)</sup> Mit den Werten  $(414): (\overline{114}) = 143^{\circ}27'44'', (114): (1\overline{14}): 73^{\circ}39'39''.$ 

Der absolute Wert des Winkels (113):  $(\overline{11}3)$  beträgt bei  $-175^{\circ}$  90°19′39″ + 195 × 7,603″ = 90°44′22″.

Der Winkel (113): (113) wurde an dem Krystall VII von Sicilien bestimmt, außerdem an dem künstlichen Krystall IV aus Schwefelkohlenstoff; ich fand:

Der absolute Wert des Winkels (413): (413) beträgt bei — 475°  $53°9'32''+495 \times 5,175''=53°26'24''$ .

Aus diesen beiden Fundamentalwinkeln erhält man folgendes Axenverhältnis für — 1750 C.:

$$a:b:c=0.815090:1:1.92005.$$

Als Controlle dienten auch hier die drei Winkel von  $\{111\}$ . Ich fand für den Winkel  $(111):(\overline{11}1)$  an den Krystallen II, VII und VIII von Sicilien folgende Werte:

» VIIS +22 143 18 33 -465 143 31 36 -4,187

» VIIIS +20 143 19 55 -174 143 36 58 -5,273

Mittelwert des Winkelgefälles - 4,813".

Berechnet aus {113} -4,554.

Für den Winkel (111): (111) fand ich am Krystall II von Sicilien:

t Winkelgefälle:

Krystall IIS  $+20^{\circ}$  73°35′0″  $-172^{\circ}$  73°45′33″ -3,297″ Berechnet aus  $\{113\}$  -3,200″.

Auch für dieses Temperaturintervall ändert sich der Winkel (111): (111) sehr wenig; ich fand am Krystall II von Sicilien:

Krystall II S  $+25^{\circ}$  94°50′48″  $-475^{\circ}$  94°49′54″ +0,270″ Berechnet aus  $\{14\bar{3}\}$  +0,37″.

Die Übereinstimmung ist recht befriedigend; das Axenverhältnis, welches man aus der Änderung von (414):(414) und (414):(414) erhält, ist wenig

verschieden von dem aus {113} erhaltenen, wie auch folgende Zusammenstellung erkennen läßt:

$$-475^{\circ}$$
 a:b:c berechnet aus  $\{443\}$  = 0,845090:4:4,92005  
a:b:c »  $\{444\}^{1}$  0,845075:4:4,92445.

Als endgültigen Wert des Axenverhältnisses bei — 175° wählte ich das Mittel, also:

$$a:b:c=0.815083:1:1.92075.$$

Das aus diesem Axenverhältnis berechnete Winkelgefälle ist auf S. 16 mit den beobachteten Werten verglichen.

Die thermische Deformation des Schwefels zwischen  $+30^{\circ}$ und  $-475^{\circ}$ .

Zunächst gebe ich eine Vergleichstabelle der wichtigsten berechneten Winkel bei den drei Bezugstemperaturen nach den als definitiv angenommenen Axenverhältnissen.

		0	_	-720			<b>- 17</b> 5	,0
$(444):(\overline{1}\overline{1}4) =$	143019	34"	1430	27'	26"	443	035′	4"
$(444):(4\overline{4}4)$	73 35	14	73	39	32	73	45	48
$(444): (\overline{4}44)$	94 51	12	94	51	46	94	50	18
$(113): (\overline{11}3)$	90 19	39	90	32	49	90	45	41
$(443):(4\overline{4}3)$	53 9	32	53	17	40	53	26	59
$(443):(\overline{4}43)$	66 45	43	66	52	28	66	58	18
(011): (001)	62 17	18	62	23	21	62	29	50
(101): (001)	66 52	3	66	56	25	67	0	21
(440): (400)	39 7	19	, 39	8	35	39	10	58

Wie man sieht, ist die thermische Winkeländerung in diesem Intervall keineswegs gering, so ändert sich der Winkel (413): (113) um einen Betrag von 26'2". Der Einfluß des Wärmeinhalts auf die Winkel der Krystalle ist also auch bei tiefen Temperaturen merkbar.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und beobachteten Werte des Winkelgefälles für die verschiedenen Temperaturintervalle zusammengestellt. Außerdem sind noch die von Schrauf (l. c.) beobachteten und berechneten Werte für das Intervall + 12° bis + 30° angeführt.

<sup>4)</sup> Mit den Werten (111):  $(\overline{111}) = 143^{\circ} 35' 13''$ ,  $(111): 1\overline{11} = 73^{\circ} 45' 57''$ .

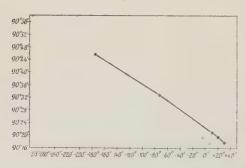
#### Das Winkelgefälle des Schwefels.

Temperaturintervall:	+300 bis +120 (Schrauf)	$+20^{\circ}$ bis $-72^{\circ}$	$+20^{\circ}$ bis $-175^{\circ}$
berechnet	6,86"	-5,13"	-4,77"
$(111): (\overline{1}\overline{1}1) \begin{cases} \text{berechnet} \\ \text{beobachtet} \end{cases}$	- 7,21	5,00	4,81
berechnet	- 4,42	2,80	-3,25
$(111):(1\overline{1}1)$ bereather beobachtet	4,08	-2,88	-3,30
(AAA) (TAA) ( berechnet	- 0,14	-0,37	+0,28
$(114): (\overline{1}44)$ beobachtet	+ 0,82	+0,16	+0,27
(112) (TT2) berechnet	-41,49	-8,59	8,04
$(113): (\overline{113}) \begin{cases} \text{beleather} \\ \text{beobachtet} \end{cases}$	-41,40	-8,79	-7,60
(142) (berechnet	- 7,54	-5,30	-5,37
$(113): (1\overline{4}3) \begin{cases} \text{bereamer} \\ \text{beobachtet} \end{cases}$	- 7,56	-5,31	-5,18
(142) (T42)   berechnet	<b>-</b> 5,94	<b>— 4</b> ,73	<b></b> 4,03
$(143)$ ; $(\overline{1}43)$ beobachtet	- 5,95		

Die Übereinstimmung zwischen den von mir beobachteten und berechneten Werten ist befriedigend. Für das Intervall  $+20^{\circ}$  bis  $-72^{\circ}$  ist der durchschnittliche Fehler des Winkelgefälles 0,19'', was einem Fehler des Winkels von 17,5'' entspricht. Für das Intervall  $+20^{\circ}$  bis  $-175^{\circ}$  ist der durchschnittliche Fehler des Winkelgefälles 0,15'', der durchschnittliche Fehler des Winkels 29,3''.

Aus obiger Tabelle erkennt man deutlich, daß die Winkeländerung des Schwefels durch das ganze Temperaturgebiet zwischen  $+30^{\circ}$  und  $-175^{\circ}$ 

Fig. 3.



Die thermische Änderung des Winkels (443): (443).

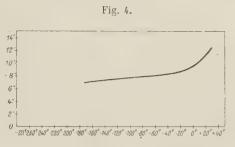
dieselbe Größenordnung besitzt. Ferner zeigen die meisten Winkel eine stetige, wenn auch geringe Abnahme des Gefälles, und zwar gilt dies besonders für die Winkel, welche das stärkste durchschnittliche Gefälle haben. Die Abweichung vom rein linearen Verlauf ist jedoch relativ gering, wie auch aus Fig. 3 der thermischen Änderung des Winkels (443): (113) ersichtlich ist. Falls das Winkelgefälle bei —2730, dem

absoluten Nullpunkt gleich Null wird, so muß die Curve zwischen  $-273^{\circ}$  und  $-475^{\circ}$  eine viel stärkere Biegung zeigen als in dem untersuchten Gebiet, um beim absoluten Nullpunkt horizontal zu werden. Es wäre äußerst wichtig, diese Frage zu untersuchen, was etwa durch Dilatationsmessungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs geschehen könnte.

Noch deutlicher sieht man dies aus der Curve des Winkelgefälles, Fig. 4. Es ist eine recht starke Umbiegung der Curve nötig, damit bei —273° der Nullwert des Gefälles erreicht wird.

Die schnellste Änderung des Gefälles zeigt sich in dem Gebiet zwischen + 120 und + 300; dies wird auch durch directe Messungen von Schrauf bestätigt, der hier bei einer Temperaturänderung von wenigen Graden schon eine merkbare Änderung des Gefälles fand.

Die Winkel der Bipyramiden sind allerdings insofern ungeeignet



Das Winkelgefälle von (443): (773).

zur Discussion der thermischen Deformation, als jeder Winkel von drei unabhängig variablen Ausdehnungscoöfficienten (in jeder Axenrichtung) bestimmt wird. Es ist daher zweckmäßiger, die Winkeländerung bei den drei Arten von Prismen zu discutieren. Die absoluten Werte der drei Prismenwinkel sind in der Tabelle auf S. 15 mitgeteilt, aus ihnen wurden folgende Werte des Winkelgefälles berechnet; zum Vergleich ist das berechnete Winkelgefälle im Intervall  $+12^{\circ}$  bis  $+30^{\circ}$  nach Schrauf angeführt.

Temperaturintervall:	+300 bis +120 (Schrauf)	$+20^{\circ}$ bis $-72^{\circ}$	—720 bis — 1750
(044):(004)	5,48"	3,95"	3,78"
(404):(004)	3,90	-2,85	2,29
(440):(400)	1,48	0,83	4,39

Aus diesen Zahlen (ebenso bei directer Betrachtung der Axenverhältnisse) ersieht man, daß die relative Änderung der Axec am größten ist, während das Verhältnis  $a \atop b$  sich nur wenig ändert. Die thermische Deformation bei steigender Temperatur äußert sich wesentlich in einer Verkürzung der Axec, oder richtiger (wie sich sogleich zeigen wird) in einer Verlängerung der Axen a und b.

Eine unzweideutige Entscheidung darüber erhält man nur durch Anwendung der topischen Axen, da ja bei dem gewöhnlichen Axenverhältnis die Axe b für alle Temperaturen gleich l gesetzt wird. In Wirklichkeit ändert sich natürlich auch b durch thermische Dilatation; diese Änderung können wir aus den Winkelgrößen allein nicht sehen, wir brauchen auch noch die kubische Dilatation, resp. die lineare Dilatation in einer bekannten Richtung.

Schwefel gehört glücklicherweise zu den wenigen Körpern, deren specifisches Gewicht auch bei der Temperatur der flüssigen Luft bestimmt worden ist. James Dewar¹) gibt folgende Zahlen für Schwefel an  $d_{17}=2,0522,\ d_{-188}=2,0989$ . Hieraus und aus den Zahlen für die kubische Ausdehnung bei  $+20^{\circ}$  kann man sehr angenähert die Dichten für zwei meiner Bezugstemperaturen  $(+20^{\circ}$  und  $-475^{\circ})$  berechnen.

Die Formeln zur Berechnung der topischen Axen im rhombischen System sind bekanntlich:

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{\overline{a^2 V}}{c}}, \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{\overline{V}}{a c}}, \quad \omega = \sqrt{\frac{\overline{c^2 V}}{a}},$$

in denen a und c die gewöhnlichen Axenlängen sind; V bedeutet das Molekularvolum (in diesem Falle das Atomvolum) also  $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}$ .

Die angewandten Zahlen sind:

$$+20^{0}$$
  $-175^{0}$   $a = 0.813314$   $a = 0.845083$   $c = 1.90378$   $c = 1.92075$  Dichte 2) 2,0517 Dichte 2,0974

Atomgewicht 32,07;

daraus erhält man<sup>3</sup>):

Man sieht, daß sich alle drei topischen Axen mit steigender Temperatur vergrößern, und zwar ist die Änderung am stärksten für die beiden horizontalen Axen  $\chi$  und  $\psi$ , am schwächsten für die verticale Axe  $\omega$ . Es ist nun möglich, die linearen Ausdehnungscoöfficienten L für die drei Axen im Intervall — 1750 bis +200 zu berechnen. Wir erhalten dieselben unter Vernachlässigung der Größen zweiter Ordnung als:

$$\frac{\frac{\chi_{2}-\chi_{1}}{\chi_{2}+\chi_{1}}, \quad \frac{\psi_{2}-\psi_{1}}{\psi_{2}+\psi_{1}}, \quad \frac{\omega_{2}-\omega_{1}}{\frac{\omega_{2}+\omega_{1}}{2}\cdot T_{2}-T_{1}}, \quad \frac{\omega_{2}-\omega_{1}}{\frac{\omega_{2}+\omega_{1}}{2}\cdot T_{2}-T_{1}}.$$

Die Berechnung ergibt für das Intervall - 1750 bis +200:

$$L_a = 0.0000454$$
  $L_b = 0.0000565$   $L_c = 0.0000110$ .

Es ist lehrreich, diese Ausdehnungscoëfficienten mit denjenigen zu vergleichen, welche Schrauf für höhere Temperaturen angegeben hat.

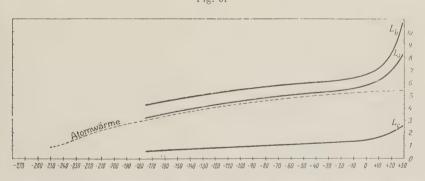
- 1) Proceedings of the Royal Soc. London 1902, 70, 237.
- 2) Unter der Annahme, daß der kubische Ausdehnungscoöfficient in dem Intervall + 470-4880 ungefähr proportional der specifischen Wärme abnimmt.
  - 3) Über die Angabe der topischen Axen als cm siehe den Anhang I (S. 25).

t	$-175^{\circ}$ bis $+20^{\circ}$	+17,960	+300
$L_a \times 10^7$	454	670	834
$L_b > 107$	565	780	1073
$L_c \times 10^7$	440	498	257

Die Abnahme der Ausdehnungscoöfficienten mit sinkender Temperatur ist deutlich; besonders interessant ist es, daß ihr gegenseitiges Größenverhältnis wenig abhängig von der Temperatur ist.

Den genauen Verlauf der Curve kann man aber mit den jetzt vorliegenden Zahlen nicht feststellen, weil der tiefste Wert der Ausdehnungscoëfficienten nur ein Mittelwert für ein großes Intervall ist. Sobald man die Dichte des Schwefels bei  $-72^{\circ}$  kennt, wird man die Curve mit einiger Sicherheit aus meinen Zahlen der Winkeländerung feststellen können. Die Fig. 5 zeigt nur annäherungsweise den mutmaßlichen Verlauf der Curve. Als Grundlage der Zeichnung dienten die Werte der drei Ausdehnungscoëfficienten nach der obigen Tabelle, sowie die Tatsache, daß der gegenseitige Abstand von  $L_a$  und  $L_b$  im Intervall  $+20^{\circ}$  bis  $-175^{\circ}$  nahezu unverändert bleibt (mit einem Minimalabstand im Intervall  $+20^{\circ}$  bis  $-75^{\circ}$ ), während der Abstand zwischen  $\frac{L_a+L_b}{2}$  und  $L_c$  in den Intervallen  $(+30^{\circ}$  bis  $+42^{\circ}$ ),  $(+20^{\circ}$  bis  $-72^{\circ}$ ),  $(-72^{\circ}$  bis  $-475^{\circ}$ ) im Verhältnis 4.6:3.4:3.0 sinkt.

Fig. 5.



Die drei Ausdehnungscoëfficienten von rhombischem Schwefel, verglichen mit der Atomwärme nach Nernst.

Von etwa — 30° bis — 175° folgt der Ausdehnungscoöfficient vielleicht einigermaßen der specifischen Wärme; bei höheren Temperaturen zeigen alle drei Ausdehnungscoöfficienten einen plötzlichen Anstieg, der nach den Messungen über die kubische Ausdehnung des Schwefels bis 100° C. sehr stark zunimmt. Diese plötzliche starke Ausdehnung, mit gleichzeitig

starker Änderung des Winkelgefälles, steht offenbar im Zusammenhang mit der Annäherung an den Umwandlungspunkt »rhombisch-monoklin«. Eine ähnlich starke Zunahme des Winkelgefälles zeigt Quarz nach F. Rinne und R. Kolb¹) unterhalb des Umwandlungpunktes bei +570°.

Auch die Annäherung an den Schmelzpunkt kommt hierbei in Betracht.

Es ist eine interessante Frage, ob die drei linearen Ausdehnungscoëfficienten des Schwefels bei derselben Temperatur gegen Null convergieren. Falls sie dies nicht tun, würde es vielleicht auf die Existenz verschiedener Eigenfrequenzen (siehe S. 3) in den drei Axenrichtungen schließen lassen. Ein solcher Unterschied der Eigenfrequenzen ist um so wahrscheinlicher, als rhombischer Schwefel nach Nernst<sup>2</sup>) zu denjenigen Körpern gehört, deren specifische Wärme mehrere Eigenfrequenzen vermuten läßt. Durch Dilatationsmessungen in den verschiedenen Axenrichtungen bei tiefen Temperaturen ließe sich diese Frage exact entscheiden.

In dem ganzen bisher untersuchten Temperaturintervall zeigt sich die thermische Verlängerung der c-Axe etwa gleich einem Viertel der Werte für die Axen a und b. Der dilatierende Einfluß des Wärmeinhalts äußert sich demnach ganz überwiegend in der Richtung der beiden horizontalen Axen, eine Tatsache, die für eine speciellere Theorie über die Krystallstructur des Schwefels wichtig ist.

Über die Größe der einzelnen Winkel beim absoluten Nullpunkt können wir folgende Betrachtung anstellen. Der Verlauf der Curven Fig. 3 und 4 macht es außerordentlich unwahrscheinlich, daß im Intervall — 273° bis — 475° ein größeres Winkelgefälle existiert als im Intervall — 175° bis — 72°. Es bleiben somit noch die Möglichkeiten, daß der Wert des Winkelgefälles von — 475° abwärts weiter abnimmt, oder daß er constant bleibt. Falls er abnimmt, so ist der extreme Fall, daß er sofort auf Null sinkt. Wir erhalten somit zwei extreme Möglichkeiten zur Extrapolation des Winkels, und aller Wahrscheinlichkeit nach wird der Mittelwert zwischen diesen Extremen dem tatsächlichen Winkel am nächsten stehen.

Wir erhalten folgende hypothetische Fundamentalwinkel des Schwefels beim absoluten Nullpunkt:

Winkel:	Extreme Werte:	Mittel:	Winkel bei Zimmer- temperatur, 200 C.:
(443):(413) {	90°45′44″ 90°57°56	90051'49"	90019'39"
(113):(173) {	53 26 59 53 35 51	} 53 34 25	53 9 32

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Min. 1911, 65.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 1911, 36, 395.

### Kalkspat.

Als Material diente ein vollkommen durchsichtiges, farbloses Spaltungsrhomboëder von isländischem Doppelspat. Die Messungen geschahen bei Zimmertemperatur, bei der Temperatur der festen Kohlensäure und bei derjenigen der flüssigen Luft. Auch beim Kalkspat war die Winkeländerung völlig reversibel.

Die Winkel des Kalkspats bei +200.

Die Messungen in dem Temperaturintervall  $+19^{\circ}$  bis  $+21^{\circ}$  ergaben für den Winkel (100):(010) Werte von  $74^{\circ}54'$  30'' bis  $74^{\circ}55'$  5'',

Mittelwert bei  $+20^{\circ}$  74°54′52″.

Die Winkel des Kalkspats bei -75°.

Die Messungen bei der Temperatur der festen Kohlensäure ergaben für den Winkel (100): (010):

Mittelwert des Winkelgefälles + 4,754".

Daraus erhält man für den Winkel (100):(010) bei — 75° C. den Wert  $74^{\circ}54'52''-95 \times 4,754''=74^{\circ}47'20''$ .

Die Winkel des Kalkspats bei -480°.

An demselben Spaltungsrhomboëder fand ich bei der Temperatur der flüssigen Luft für den Winkel (100): (010):

Mittelwert des Winkelgefälles + 4,280".

Der Winkel (100): (010) beträgt bei  $-180^{\circ}$  $74^{\circ}54'52'' - 200 \times 4,280'' = 74^{\circ}40'36''$ .

### Das Winkelgefälle des Kalkspats.

Eine Zusammenstellung der Werte des Winkelgefälles zeigt auch bei Kalkspat eine deutliche Abnahme mit sinkender Temperatur; die Größenordnung des Gefälles ändert sich jedoch nicht.

Temperaturintervall: 
$$+110^{\circ} \text{ bis} + 10^{\circ} \text{ (nach Mitscherlich)} + 20^{\circ} \text{ bis} - 75^{\circ} - 75^{\circ} \text{ bis} - 180^{\circ}$$
  
Winkelgefälle (100): (010)  $+5,12''$   $+4,75''$   $+3,85''$ 

### Quarz.

Als Material dienten zwei ausgezeichnete kleine Krystalle von Finse in Norwegen. Die thermische Winkeländerung des Quarzes ist auch bei tiefen Temperaturen sehr gering, was eine genaue Bestimmung des Winkelgefälles sehr erschwert. Es wurden daher nur einige wenige Messungen ausgeführt, um festzustellen, daß die Größenordnung des Winkelgefälles dieselbe ist, wie im Temperaturintervall 0° bis 400°.

Der Winkel  $(10\overline{1}1)$ :  $(\overline{1}101)$  ergab einen etwas höheren Wert des Gefälles, als hieraus zu berechnen ist; ich fand:

entsprechend einem Messungsfehler von 32".

Eine Messung des Winkels  $(10\overline{4}4)$ :  $(\overline{4}044)$  bei der Temperatur der flüssigen Luft ergab:

Bei der geringen Größe des Winkelgefälles läßt sich aus so wenigen Messungen der Verlauf der Curve nicht mit Sicherheit feststellen. Für das Intervall  $+20^{\circ}$  bis  $+240^{\circ}$  haben F. Rinne und R. Kolb¹) das Gefälle 0.95'' für  $(40\overline{4}4):(\overline{4}044)$  angegeben.

<sup>4)</sup> Centralbl. f. Min. 1911, 65.

# Zusammenfassung der Resultate.

Die thermische Winkeländerung der drei nichtregulären Körper Schwefel, Kalkspat und Quarz wurde in dem Gebiet tiefer Temperaturen untersucht. Die Größenordnung des Winkelgefälles ist bei allen drei Körpern bis zur Temperatur der flüssigen Luft unverändert; eine Abnahme des Gefälles mit sinkender Temperatur ist jedoch constatiert worden. Am genauesten ließ sich die thermische Deformation des Schwefels bestimmen, sie konnte auf eine regelmäßige Änderung der drei linearen Ausdehnungscöfficienten zurückgeführt werden.

### Über Structurtheorien.

Die bis jetzt festgestellten Eigenschaften der Krystalle bei tiefen Temperaturen widersprechen entschieden einer kinetischen Theorie der Krystallstructur, wie sie Beckenkamp in seiner letzten Abhandlung 1) vertreten hat. Nach seiner Auffassung verursacht der Wärmeinhalt der Krystallmoleküle stehende Schwingungen, in deren Schwingungsbäuchen sich die ponderabeln Atome anordnen, wobei ein regelmäßiges Raumgitter entsteht. Nach dieser Theorie ist es also der Wärmeinhalt, der die regelmäßige Anordnung der Krystallbausteine hervorbringt. Wird der Wärmeinhalt unendlich gering, so werden auch die durchschnittlichen Amplituden von Beckenkamp's stehenden Wellen unendlich klein, die bevorzugten Schwingungsbäuche fallen weg. Danach müßten die Krystalle zu einem ungeordneten Molekelhaufen zerfallen, sobald der Wärmeinhalt bei sinkender Temperatur gleich Null geworden ist. Dies würde eine experimentelle Prüfung von Beckenkamp's Theorie ermöglichen; ein solches Experiment liegt schon vor und spricht zuungunsten dieser kinetischen Structurtheorie. Diamant ist von Nernst bis -2500 (23,30 abs.) abgekühlt worden; in dem Gebiet von -2270 abwärts beträgt seine specifische Wärme Null (also auch der thermische Energieinhalt). Nach Beckenkamp's Theorie müßten die Diamanten durch diese Abkühlung völlig zerstört worden sein, was nicht der Fall war.

Noch schärfer tritt die Unhaltbarkeit von Beckenkamp's Theorie in ihrer jetzigen Form hervor, wenn man folgende Betrachtungsweise anwendet. Die Schwingungsbäuche der stehenden Wellen sollen den gegen-

<sup>1) »</sup>Grundzüge einer kinetischen Krystalltheorie«, Verh. d. phys.-med. Gesellsch. Würzburg 1911.

seitigen Abstand der Krystallbausteine bestimmen. Dann müßte mit sinkender Temperatur, also abnehmender Amplitude der Wellen, die Compressibilität der Krystalle sehr stark zunehmen. Die Beobachtungen zeigen gerade das Gegenteil, nämlich eine merkliche Abnahme der Compressibilität mit sinkender Temperatur 1).

Unter den statischen Structurtheorien der Krystalle verdient F. Haber's<sup>2</sup>) Auffassung besondere Beachtung, wie ich in meiner (S. 5 citierten) vorläufigen Mitteilung kurz dargelegt habe.

Nach Haber liegt den Krystallen ein Raumgitter von Elektronen zugrunde, in welches die ponderabeln Atome in Gleichgewichtslagen eingehängt sind. Auf ein solches System kann man nun die Betrachtungen anwenden, welche Sohneke³) für ineinandergestellte Punktsysteme (aus verschiedenartigen Punkten) dargelegt hat. Vom krystallographischen Standpunkt verdient Haber's Theorie um so mehr Berücksichtigung, als sie vielleicht den Schlüssel zu der rätselhaften Erscheinung enthält, daß Körper mit gleicher Valenzsumme oft überraschende krystallographische Ähnlichkeit zeigen, ohne daß directe chemische Structuranalogie vorliegt. Als Beispiele seien hier nur  $CaCO_3$  und  $NaNO_3$ ,  $YPO_4$  und  $ZrSiO_4$  angeführt.

Von Haber's Standpunkt erscheint der »krystallographische Abbau«4) von F. Rinne sehr interessant, die Tatsache, daß man aus einem Krystall einen Teil der Atome herausnehmen kann, ohne daß der Krystall als Ganzes zerstört wird. Bei diesem Abbau werden bezeichnenderweise die optischen Verhältnisse am wenigsten geändert.

Vorliegende Untersuchung war schon seit längerer Zeit von mir geplant, ihre Ausführung mußte indes unterbleiben, da mir in Kristiania keine flüssige Luft zur Verfügung stand. Erst ein Aufenthalt am Mineralogischen Institut der Universität München gestattete mir die experimentelle Durchführung. Herrn Geheimrat P. v. Groth bin ich zu größtem Dank verpflichtet, daß er mir erlaubte, die ausgezeichneten Hilfsmittel seines Instituts zu benutzen; hierdurch wurde die Arbeit ermöglicht. Ferner danke ich seinem Assistenten, Herrn Dr. H. Steinmetz, der mich bei den ersten Experimenten mehrfach unterstützt hat.

München, 40. Februar 4912.

<sup>4)</sup> Siehe z.B. E. Grüneisen, Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 491.

<sup>2)</sup> Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, Nr. 24.

<sup>3)</sup> In der erweiterten Theorie der Krystallstructur, diese Zeitschr. 1888, 14, 426.

<sup>4)</sup> Siehe F. Rinne, Ber. math.-phys. Kl. K. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig 1911, 63, 441.

### Anhang 1.

Die physikalische Bedeutung der topischen Parameter.

Die bisherigen Anwendungen der topischen Parameter gründen sich fast ausschließlich auf Raumgitterbetrachtungen. Die drei topischen Parameter  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$  wurden als Punktabstände längs den Axenrichtungen im Elementarparallelepiped dargestellt.

Bis jetzt wurden die topischen Axen stets als unbenannte, reine Zahlen angeführt, wie es die gewöhnlichen krystallographischen Axen tatsächlich sind.

Die gewöhnlichen Axenlängen a:b:c geben nur ein Längenverhältnis, ohne Einführung einer bestimmten Maßeinheit. Die topischen Axen enthalten dagegen den Factor VV; dieser Factor ist von der Dimension cm<sup>1</sup>, denn V ist das Volum des Grammoleküls in cm<sup>3</sup>.

Die topischen Axen sind somit Längen, ausgedrückt in cm, und zwar die Seitenlängen eines Parallelepipeds vom Gewichte eines Grammoleküls. Das Verhältnis der Seitenlängen  $\chi:\psi:\omega$  ist gleich dem Verhältnis a:b:e; man erhält die Form des Parallelepipeds somit, wenn man um den Krystall mit den Flächen (111), ( $\overline{4}1\overline{4}$ ), ( $\overline{4}1\overline{1}$ ), ( $\overline{4}1\overline{4}$ 

Ganz analog sind die topischen Parameter anzuwenden, wenn es sich um beliebige homogene physikalische Deformationen eines einzelnen Körpers handelt. In diesem Falle zeigen die topischen Axen, wie sich die Dimensionen des Grammolekül-Krystalls ändern, wenn die physikalischen Bedingungen geändert werden. Als Beispiel seien die topischen Axen des rhombischen Schwefels |angeführt; |bei dem Drucke einer Atmosphäre und den Temperaturen — 1750 und + 200 fand ich die Werte, welche oben (S. 18) mitgeteilt wurden.

Die topischen Axen chemisch verschiedener Körper sind allerdings nur dann streng vergleichbar, wenn sie für die Temperatur — 273° und den Druck Null bestimmt sind.

<sup>4)</sup> Im hexagonalen System geben die topischen Parameter ebenfalls die Dimensionen des Grammolekül-Krystalls, ausgedrückt in cm;  $\omega$  ist die Höhe des hexagonalen Prismas,  $\frac{\chi}{\omega}$  die Länge der Horizontalkante.

#### Anhang 2.

Das Krystallisationsmikroskop bei tiefen Temperaturen.

Das von O. Lehmann beschriebene Krystallisationsmikroskop ist bisher ausschließlich bei mittleren und hohen Temperaturen angewandt worden. Krystallisationsversuche bei tiefen Temperaturen sind jedoch von viel größerem theoretischem Interesse (vergl. die Darlegungen S. 4—5).

Eine entsprechende Versuchsanordnung ist sehr leicht herzustellen. Die Substanz befindet sich in einem becherförmigen Dewar-Gefäß, dessen unversilberter Boden eine Durchsicht ermöglicht¹). Dieses Dewar-Gefäß wird auf den Objecttisch eines petrographischen Mikroskops gestellt, die Beobachtung geschieht von oben herab. Die Kühlung geschieht mit flüssiger Luft. Wenn der letzte Rest verdampft ist, erwärmt²) sich der innere Teil des Bechers ganz langsam bis zur Erreichung der Zimmertemperatur.

Für chemisch-krystallographische Zwecke ist es oft erwünscht, Körper zu untersuchen, die im gewöhnlichen Temperaturintervall flüssig oder gasförmig sind.

Ein Beispiel dafür ist der Tetrachlorkohlenstoff. Ich fand, daß diese Substanz bei tiefen Temperaturen doppeltbrechende Krystalle bildet, die beim Erwärmen plötzlich in optisch isotrope Krystalle übergehen (Umwandlungspunkt  $-45^{\circ}$ ); bei weiterem Erwärmen schmilzt die isotrope Modification (bei  $-26^{\circ}$ ). Die Umwandlung der doppeltbrechenden Krystalle in die isotropen ist reversibel. Der Tetrachlorkohlenstoff verhält sich somit ganz analog dem Tetrabromkohlenstoff, von dem zwei krystallisierte Modificationen bekannt sind, eine monokline unterhalb  $+47^{\circ}$  C., eine reguläre oberhalb dieser Temperatur.

Man sollte erwarten, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen stets sehr gering ist.

Meine Beobachtungen zeigen, daß dies nicht immer der Fall ist. So bildet Schwefelkohlenstoff in wenigen Sekunden Sphärolithen aus centimeterlangen Krystallnadeln, wenn man eine kleine Menge des Stoffes mit flüssiger Luft übergießt. Die Krystalle sind sehr stark doppeltbrechend, optisch zweiaxig.

<sup>4)</sup> U. Panichi, F. Rinne, H. E. Boeke haben ähnliche Vorrichtungen angegeben, um Dünnschliffe auch bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Mikroskopische Krystallisationsversuche bei tiefen Temperaturen scheinen bisher nicht ausgeführt zu sein.

<sup>2)</sup> Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus 0,4 mm dicken Kupfer-Constantan-Drähten, dessen eine Lötstelle direkt im Präparat lag.

<sup>3)</sup> Das Präparat war anscheinend nicht ganz rein; der Schmelzpunkt des reinen Körpers wird zu —240 angegeben.

Ein sehr hübscher Krystallisationsversuch besteht in der Abkühlung von Schwefelkohlenstoff, der etwas Jod gelöst enthält. Das Jod wird in die Krystalle des Schwefelkohlenstoffs aufgenommen, offenbar in fester Lösung. Die Krystalle sind ausgezeichnet pleochroïtisch (Schwingungen in der Längsrichtung karminrot, senkrecht dazu farblos).

Manche Körper, wie Äther oder Toluol, liefern bei der plötzlichen Abkühlung ein Glas. Dieses ist labil, durch Ritzen mit einer Nadelspitze wird die Entglasung angeregt, durch welche die ganze Glasmasse in ein Aggregat kleiner Krystalle umgewandelt wird. Fester Alkohol konnte nur in Form des bekannten Glases erhalten werden.

München, Mineralogisches Institut der Universität.

# II. Über ein mehrkreisiges Goniometer und seine Anwendung.

Von

V. M. Goldschmidt in Kristiania.

(Mit 6 Textfiguren.)

Das Theodolitgoniometer, besonders in der Construction von Herrn Prof. V. Goldschmidt in Heidelberg, hat in den letzten Jahren große Verbreitung gefunden. Viele Krystallographen gebrauchen jetzt fast ausschließlich die neue Methode, den Ort einer Fläche durch die Polarcoordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$  zu bestimmen.

Die Theodolitmethode besitzt unzweifelhaft viele Vorzüge vor dem Arbeiten mit dem einkreisigen Goniometer, doch stehen ihr auch Nachteile entgegen, wenigstens in der Form, in welcher sie meistens betrieben wird.

Die Aufgabe der Krystallographie besteht darin, die Eigenschaften der Krystalle zu untersuchen und aus den Ergebnissen allgemeine Gesetze abzuleiten. Eines der wichtigsten Gebiete ist die geometrische Untersuchung chemisch verwandter Körper, welche die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen verwandten Krystallen aufdecken soll. Die Veränderung, welche ein Krystall durch chemische Substitution erfährt, besteht darin, daß sein Volum und die gegenseitige Lage der Flächennormalen geändert wird. Das heißt, die chemische Substitution bewirkt eine homogene Deformation¹) des Krystalls, etwa vergleichbar der Deformation durch Änderung des Wärmeinhalts. Die homogene Deformation besitzt nun eine sehr wichtige geometrische Eigenschaft: alle Zonen des Krystalls werden als solche erhalten, nur die Winkelabstände zwischen und in den Zonen werden modificiert.

Bei allen chemisch-krystallographischen Untersuchungen ist es demgemäß die erste Aufgabe, bei verschiedenartigen Krystallen analoge Zonen zu finden.

<sup>4)</sup> Diese Darštellungsweise der Morphotropie stammt von P. Groth (Einleitung in die chemische Krystallographie, S. 25).

Zur Lösung dieser Aufgabe zeigen sich die verschiedenen Arten geometrischer Messung sehr verschieden geeignet.

Am ungünstigsten stellt sich die Messung mit dem Zweikreisgoniometer in der typischen Art, daß man die Positionswinkel  $\varphi$  und  $\varrho$  jeder Fläche gesondert bestimmt. Dabei entgeht der Zonenbau des Krystalls großenteils der Beobachtung, ebenso können die Winkelabstände zweier Flächen im Allgemeinen nicht direkt ersehen werden. Zum Vergleich zweier ähnlich krystallisierter Körper sind die Größen  $\varphi$  und  $\varrho$  sehr wenig geeignet.

Dies äußert sich auch darin, daß nur wenige chemisch-krystallographische Arbeiten mit dem zweikreisigen Goniometer ausgeführt worden sind. Die Arbeiten nach der  $\varphi$ - $\varrho$ -Methode beziehen sich ganz überwiegend auf die Beschreibung flächenreicher natürlicher Krystalle, ein Gebiet, welchem in theoretischer Beziehung wohl eine viel geringere Bedeutung zukommt, als dem oben erwähnten.

Die Messung mit dem gewöhnlichen einkreisigen Goniometer liefert direkt nur die Winkel zwischen den Flächen je einer Zone. Die Winkel zwischen den Zonen, welche notwendig sind, um den Aufbau des Krystalls festzulegen, ergeben sich erst durch Berechnung aus Flächenwinkeln. Gleichwohl ist diese Methode bis jetzt fast ausschließlich in der chemischen Krystallographie angewandt worden, da man wenigstens die Winkel zwischen den Flächen direct als vergleichbare Werte verschiedenartiger Krystalle erhält. Die Arbeitsweise mit dem einkreisigen Goniometer ist allerdings viel schwerfälliger als mit dem Theodolitgoniometer. Zur Messung jeder Zone muß der Krystall besonders aufgesetzt und justiert werden. Dies ist eine zeitraubende Arbeit, die bei kleinen und flächenreichen Krystallen sehr schwierig werden kann. Ferner ist das mehrmalige Aufsetzen des Krystalls ungünstig, sobald es sich um leicht deformierbare Körper handelt.

Das ideale Goniometer, besonders für chemisch-krystallographische Zwecke, wäre ein solches, welches gestattet, sowohl die Winkelabstände der Flächen wie die der Zonen direct zu messen, womöglich bei nur einmaligem Aufsetzen des Krystalls.

Ein solches Goniometer existiert in der Tat, es ist das dreikreisige von Herbert Smith<sup>1</sup>). Mit diesem Goniometer kann man direct die Winkel der Flächen in den Zonen und die gegenseitigen Winkel der Zonen ablesen. Das Instrument ist jedoch wegen seiner Complication und Kostspieligkeit sehr wenig in Gebrauch gekommen.

Es wäre nun erwünscht, ein einfaches Instrument zu besitzen, das im Wesentlichen dasselbe leistet wie das Goniometer von Herbert Smith.

Ein solches Goniometer muß folgende Eigenschaften besitzen. Zwei genau geteilte Kreise müssen senkrecht aufeinander stehen; am horizon-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1900, 32, 475; 1907, 42, 214.

talen Teilkreis werden die Winkel der Flächen abgelesen (wie bei dem einkreisigen Goniometer), am vertikalen Teilkreis werden die Winkel der Zonen bestimmt. Um letzteres zu erreichen, muß eine Einrichtung vorhanden sein, welche es gestattet, den Schnittpunkt von zwei oder mehr Zonen polar zum Verticalkreis zu stellen. Dies wird am leichtesten durch zwei Bogenschlitten mit großem Bewegungsfeld erreicht<sup>1</sup>).

Es erschien mir besonders erwünscht, ein solches Goniometer derart zu construieren, daß es aus einem der gebräuchlichen einkreisigen Goniometer hergestellt werden kann.

In einfachster Form erreichte ich diesen Zweck, indem ich auf den Kreuzschlitten eines Fuess-Goniometers II einen Klein'schen Drehapparat aufsetzte. Das so zusammengesetzte Goniometer erlaubte in bequemer Weise die Messungen von Flächen und Zonenwinkeln, letztere allerdings nur mit einer Genauigkeit von 5', da Klein's Drehapparat keine genauere Kreiseinteilung aufweist.

Die Vorzüge des Goniometers ermutigten zu einer genaueren Ausführung, welche die Firma R. Fuess bereitwillig übernahm, und ich spreche Herrn C. Leiß für seine freundliche Unterstützung bei der Construction meinen besten Dank aus. Dieses Goniometer sei im Folgenden beschrieben.

#### Das neue Goniometer-Attribut.

Das Instrument ist auf eine gewöhnliche Goniometeraxe an Stelle des Centrier-Justier-Apparats montiert. Diese Axe kann direct mit der eines Fuess-Goniometers ausgetauscht werden. Die beistehende Fig. 4 zeigt die Combination des Fuess'schen Goniometers II mit dem neuen Attribut. Zu unterst auf der Axe ist eine Centriervorrichtung angebracht; diese ist von der gewöhnlichen Form, aber besonders solid und exact gearbeitet, da sie ein relativ großes Gewicht zu tragen hat. Auf dem oberen Centrierschlitten ist die Grundplatte des Verticalkreises aufgeschraubt; an einer Seite trägt diese den Verticalkreise V, an der anderen Seite ein Gegengewicht G. Der Träger des Verticalkreises ist mittelst zweier Schrauben S derart an der Grundplatte befestigt, daß seine Umdrehungsaxe leicht senkrecht zur Axe des Horizontalgoniometers justiert werden kann.

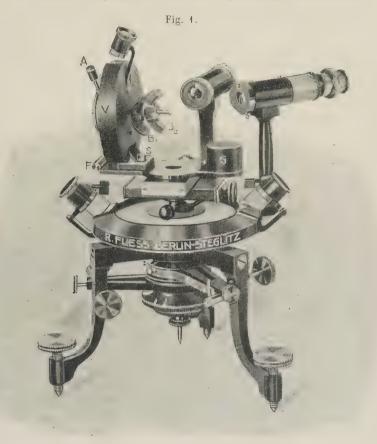
Der Verticalkreis ist in halbe Grade geteilt, ein Nonius mit Lupe erlaubt Ablesung auf 4'. Die Arretierung des Verticalkreises geschieht mit der Schraube A, die Feinstellung mit der Schraube F.

Die  $\Lambda$ xe des Verticalkreises trägt zwei aufeinander senkrechte Bogenschienen  $B_1,\ B_2;$  diese können mit 5' Genauigkeit abgelesen werden. Die

<sup>4)</sup> Ein Theodolitgoniometer mit solchen Bogenschienen ist schon von E.v. Fedorow (diese Zeitschr. 4900, 32, 478) beschrieben worden, diente jedoch anscheinend nur zur instrumentalen Krystallberechnung.

Bogenschienen vertreten die Justierschlitten des gewöhnlichen Theodolitgoniometers.

An der zweiten Bogenschiene ist der Krystallträger angebracht.



### Die Justierung des Goniometers.

Zunächst justiert man das Horizontalgoniometer in der üblichen Weise (vergl. Websky diese Zeitschr. 4880, 4, 545). Dann muß der Verticalkreis justiert werden, derart, daß seine Axe genau senkrecht zur Drehungsaxe des Goniometers verläuft. Hierzu wird ein ebenes Glasplättchen auf den Krystallhalter mit Wachs aufgeklebt und zwar so, daß die Fläche ungefähr senkrecht zur Axe des Verticalkreises gelegen ist. Durch Bewegung der Bogenschienen  $B_1$ ,  $B_2$  erreicht man sodann eine bessere Justierung der Glasplatte polar zum Verticalkreis. Nun beobachtet man den Reflex des Punktsignales an der Glasplatte. Bei Drehung des Verticalkreises wird der Lichtpunkt nicht stillstehen, sondern einen mehr oder weniger großen

Kreis durchlaufen. Es ist leicht, den Lichtpunkt durch Verschiebung der Bogenschienen derart zu justieren, daß er bei einer ganzen Umdrehung des Verticalkreises seinen Ort nicht ändert; dieser Ort entspricht dem Centrum des oben erwähnten Kreises.

Der Ort des nun feststehenden Lichtpunktes zeigt die Axenrichtung des Verticalkreises. Ist das Goniometer genau justiert, so muß der Lichtpunkt genau am Horizontalfaden des Ocularfadenkreuzes erscheinen; in der Regel liegt er ein wenig höher oder tiefer.

Die Justierung erfolgt nun, indem man eine der Schrauben S anzieht, während man gleichzeitig die Lage des Reflexes im Ocular beobachtet. Durch Anziehen oder Lockern der Schraube erreicht man bequem, daß der Reflex genau durch den Horizontalfaden geht; dann ist der Verticalkreis justiert.

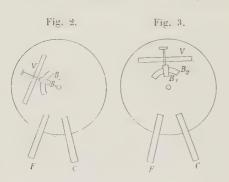
Da so gut wie jeder Messung mit dem Goniometer das Polarstellen einer Krystallfläche vorangeht, so sieht man ohnedies sofort, ob der Verticalkreis richtig justiert ist; die eventuelle Nachjustierung erfordert nur wenige Augenblicke. Dies gilt bekanntlich für alle mehrkreisigen Goniometer.

### Die Messung mit dem Goniometer.

Zur Messung werden die Beobachtungs- und Beleuchtungs-Fernrohre des Horizontalgoniometers möglichst nahe zusammengeschoben, damit man mit dem Verticalkreis ein großes Winkelgebiet bestreichen kann. Man erreicht derart einen Spielraum von ca.  $260^{\circ}$ .

Der Krystall wird mit Wachs auf dem Träger befestigt, derart, daß die Normale der als Polfläche gewünschten Fläche annähernd parallel der Axe des Verticalkreises ist. Als Polfläche wählt man am zweckmäßigsten diejenige Fläche, in der sich die wichtigsten Zonen schneiden.

Die Polarstellung einer Fläche geschieht am einfachsten folgendermaßen



(vergl. Fig. 2 und 3, welche das Goniometer, von oben gesehen, schematisch darstellen).

Man dreht den Horizontalkreis, bis die Axe des Verticalkreises senkrecht zur optischen Axe des Beobachtungsfernrohrs Fsteht und betrachtet den Krystall durch das Beobachtungsfernrohr mit Vorschlaglupe (Fig. 2). Dann stellt man die Bogenschiene  $B_1$  vertical (durch Drehung des Kreises V)

und verschiebt die Bogenschiene  $B_2$  längs  $B_1$ , bis die gewünschte Polfläche als verticale Linie erscheint. Nun dreht man den Kreis V um 90° (bis  $B_2$ 

vertical steht) und verschiebt den Krystallträger längs der Bogenschiene  $B_2$ , bis die Polfläche wiederum als verticale Linie erscheint; diese Stellung kann leicht am Verticalfaden des Ocularfadenkreuzes erkannt werden. Nun ist der Krystall annähernd justiert, die Feinjustierung geschieht folgendermaßen: Durch Drehen des Horizontalkreises bringt man den Verticalkreis V in die Stellung der Fig. 3, symmetrisch zu den beiden Fernröhren F und C. Nun entfernt man die Vorschlaglupe und justiert den Reflex des Punktsignals. Mit verticalgestellter Bogenschiene  $B_2$  verschiebt man den Krystallträger längs  $B_2$ , bis der Reflex genau durch den Horizontalfaden im Gesichtsfeld geht. Dann dreht man den Kreis V um 90°, sodaß die Bogenschiene  $B_1$  vertical steht. Nun verschiebt man  $B_2$  längs  $B_1$ , bis der Reflex wiederum am Horizontalfaden steht. Hiermit ist die betreffende Fläche polarjustiert 1).

Man mißt nun die Flächen von der Polfläche aus, indem man eine Zone nach der anderen parallel dem Horizontalkreis justiert (durch einfaches Drehen des Verticalkreises V). Die gegenseitigen Winkel der Zonen liest man am Verticalkreis ab, die Winkel der Flächen gegen die Polfläche am Horizontalkreis.

Die Messung ist somit ganz analog derjenigen an anderen Theodolitgoniometern. Die Winkel  $\varrho$  bei der Messung nach Prof. V. Goldschmidt (Heidelberg) entsprechen natürlich den Flächenwinkeln gegen die Polfläche, die Winkel  $\varphi$  den Zonenwinkeln<sup>2</sup>).

In formeller Beziehung besteht ein Unterschied zwischen beiden Darstellungsweisen allein darin, daß er die zwei Winkel  $\varphi$   $\varrho$  für jede Fläche angibt, während ich es vorziehe, die  $\varrho$ -Werte für jede Fläche zu geben, die  $\varphi$ -Werte dagegen nur einmal für die ganze Zone<sup>3</sup>).

Die Winkeltabellen von V. Goldschmidt wären nach meiner Auffassung derart zu interpretieren, daß die  $\varrho$ -Werte Flächenwinkel bedeuten, die  $\varrho$ -Werte Zonenwinkel, ausgenommen natürlich diejenigen Fälle im monoklinen und triklinen System, wo nicht eine Fläche, sondern eine Zonennormale als Polfläche gewählt ist.

Auf diese Weise wird durch eine rein formelle Änderung aus dem künstlichen System der Winkel  $\varphi$  und  $\varrho$  ein natürliches System der Flächenwinkel und Zonenwinkel.

Ein besonderer Vorteil des neuen Goniometers ist die Möglichkeit, von einer Polfläche zur anderen (nicht allzuweit entfernten) überzugehen; dies wird mittelst der zwei Bogenschienen  $B_1$   $B_2$  erreicht, indem man die zweite Polfläche analog der ersten justiert.

<sup>4)</sup> Über compliciertere Fälle der Polarjustierung siehe V. Goldschmidt (Heidelberg), diese Zeitschr. 4895, 24, 640.

<sup>2)</sup> Wie auch schon Herr Prof. V. Goldschmidt in seiner Publication über das Theodolitgoniometer, diese Zeitschr. 4893, 21, 248, gezeigt hat.

<sup>3)</sup> Ist die Zone gestört, so wären in manchen Fällen auch Einzelwerte von  $oldsymbol{arphi}$  zu geben.

Bei sehr kleinen und unübersichtlichen Krystallen ist es oft von Vorteil, die ungefähre gegenseitige Lage der zwei Polflächen direkt an den Bogenschienen ablesen zu können, zu welchem Zwecke diese eine Teilung tragen, die 5' abzulesen gestattet.

### Die Genauigkeit der Messung.

Die Winkel zwischen der Polfläche und den anderen Flächen des Krystalls werden natürlich mit derselben Genauigkeit bestimmt, wie mittelst des einkreisigen Goniometers Fuess II. Die Winkel zwischen den Zonen werden im allgemeinen mit der Genauigkeit bestimmt, welche der Verticalkreis erlaubt, also in diesem Falle mit 1' Genauigkeit. Liegen die Flächen der Zone weit von der Polfläche entfernt, so ist die Genauigkeit der Zonenwinkel am größten und erreicht ihr Maximum bei  $90^{\circ}$  Abstand von der Polfläche. Liegen dagegen alle Flächen der Zone sehr nahe der Polfläche, so wird die Einstellung der Zonenrichtung entsprechend weniger genau. Dasselbe ist von Prof. V. Goldschmidt (Heidelberg) für die entsprechenden  $\varphi$ -Winkel dargelegt worden. Diese Schwierigkeit liegt indessen keineswegs an der mehr als einkreisigen Messung, sondern am Krystall. Nur ist man bei einkreisiger Messung meistens nicht darauf aufmerksam, daß es unvorteilhaft ist, der Berechnung kleine sphärische Dreiecke zugrunde zu legen.

### Beispiele der Messung.

Im folgenden sind einige Messungsbeispiele zusammengestellt.

#### Kalkspat.

An einem Spaltungsrhomboëder von isländischem Doppelspat fand ich (Pol-fläche (004)):

		G	er.	Ber. k	rattan	. \( \triangle \)
(001)	: (400)	740	557	74	055'	01
(004)	: (400)	105	5	105	5	0
[010]	:[100]	78	6	. 78	5	+1
(004)	: (040)	74	55	74	55	0
(001)	: (0 10)	105	5	105	5 5	0

Bei der Messung eines Rhomboëders erhält man somit direct den Winkel  $\alpha$  als Zonenwinkel [040]: [400].

#### Schwefel.

An einem kleinen Krystall aus Schwefelkohlenstoff — Combination  $\{004\}$ ,  $\{044\}$ ,  $\{444\}$ ,  $\{443\}$  — fand ich folgende Winkel bei  $+20^{\circ}$  C. (die mit () bezeichneten Winkel sind an Flächen mit gestörten Reflexen gemessen). Polifiäche war (004).

	Ge	f.	Ber. V.	M. G.1)	Δ
(004): (443)	450	10'	450	40'	0'
(001): (111)	74	35	71	40	š
$(004):(41\overline{4})$	108	20	108	20	0
$(001): (\overline{11}3)$	45	8	45	10	- 2
$(001): (\overline{11}1)$	74	38	74	40	2
(004): (447)	(ca. 108)		108	20	
[110]:[110]	101	42	401	45	3
(004): (443)	45	9	45	10	1
$(004): (\overline{4}44)$	71	40	74	40	0
$(001): (\overline{1}4\overline{1})$	108	22	108	20	+ 2
$(004): (4\overline{4}3)$	-45	10	4.5	10	0
$(001):(1\overline{1}1)$	(ca. 71	40)	74	40	
$(004):(4\overline{44})$	(ca. 108	30)	108	20	
[410]:[400]	50	52	50	53	<u> </u>
(004):(014)	62	16	62	17	1

Ein Schwefelkrystall von Sicilien, Combination  $\{004\}$ ,  $\{014\}$ ,  $\{144\}$ ,  $\{443\}$ , ergab bei  $+\ 200$  C. folgende Winkel. Die Zone [440] war etwas gestört. Polfläche (004).

	Get	f.	Ber. V	. M. G.	Δ
(001): (413)	450 4	10'	450	10'	0'
(004): (444)	71 4	40	74	40	0
$(001): (\overline{11}3)$	45 1	0	45	10	0
(001): (441)	74	40	74	40	0
[110]:[110]	101 8	54	101	45	+ 6
(004): (443)	45 4	0	45	10	0
$(001): (\overline{1}44)$	71 4	2	71	40	+2
$(004): (\overline{1}4\overline{4})$	108 9	20	108	20	0
(004): (414)	(ca. 71 4	(0)	71	40	
[410]:[400]	50 5	14	50	53	— 2
(004): (014)	62 4	8	62	17	+ 1
(001): (011)	62 1	7	62	17	0

Im monoklinen System bietet die mehr als einkreisige Messung oft den Vorteil, daß man den Winkel  $\beta$  messen kann, ohne daß die Flächen {100}, {004} entwickelt sind. Man erhält  $\beta$  als Winkel der Zonen [00 $\overline{1}$ ]: [100]. Dieser Fall ist häufig; sehr viele monokline Krystalle zeigen die Combination {010}, {140}, {014}, an der  $\beta$  sonst erst durch Berechnung aus den Winkeln (040): (140), (010): (011), (140): (011) gefunden werden kann. Diese Berechnung ist ungünstig, indem ein kleiner Fehler der Flächenwinkel einen großen Fehler von  $\beta$  zur Folge hat.

<sup>1)</sup> S. die vorige Abhandlung S. 11.

Für einen monoklinen Krystall dieses Typus bildet Storaxzimmtsäure ein vortreffliches Beispiel; zur Prüfung des neuen Goniometers erschien dieser Körper um so mehr geeignet, als ich schon früher<sup>1</sup>, die geometrischen Constanten desselben mit möglichster Genauigkeit ermittelt hatte.

#### Storaxzimmtsäure.

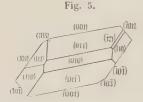
Ein Krystall (aus Äther), Combination {040}, {440}, {044}, {204}, Fig. 4, ergab mit (040) als Polfläche:

				Ge	f.	Ber. V	. M. G.	Δ
	Fig. 4.		(010): (110)	490	28'	490	25'	+ 3'
	(= )		$(010):(\overline{1}10)$	49	27	49	25	+2
İT	(01])	(201)   [	$\beta = [00\overline{1}]:[100]$	83	6	83	10,5	4,5
			(010):(011)	72	40	72	41,5	1,5
(110)	(010)	(110)	$(010):(01\overline{1})$	72	34	72	41,5	7,5
(110)			(010):(011)	107	48	107	48,5	0,5
U	_		(040): (044)	107	4.4	107	18,5	7,5
(201)	(011)	:2·/	$[0\overline{01}]:[\overline{1}02]$	58	34	58	30	+1
			$(010):(\overline{2}01)$	90	4	90	0	+ 1
			(010): (201)	ca. 90	appr.	90	0	

#### Eisenvitriol, $FeSO_4.7H_2O$ .

Beobachtete Formen {010}, {001}, {011}, {104}, {103}, {704}, {110}, {141}, {724}.

Zur Messung wurde ein ca. 4 cm großer, nach {004} tafelförmiger Krystall benutzt; Fig. 5 zeigt denselben in Projection auf die Symmetrieebene. Der Krystall



war mit der Fläche (001) aufgewachsen. Sämtliche Formen gaben vorzügliche Reflexe außer {104}, deren beide Flächen mehrfache Bilder des Punktsignals gaben.

Wegen der guten Beschaffenheit des Krystalls wurden die Messungen in mehreren Orientierungen ausgeführt, um die Genauigkeit des Goniometers zu prüfen. Zur ersten Messung wurde (004) polar gestellt, die Resultate sind in der Tabelle I gegeben.

#### I. Polfläche (004).

	G	ef.	Ber.	Zeph.	Δ
(001):(103)	200	497	20	$50\frac{1}{2}'$	4,5'
(004): (404)	43	45	43	44	+1
$(004): (\overline{4}04)$	. 61	50	61	46	+ 4
$(001):(10\overline{4})$	118	6	118	14	8
$[00\overline{h}]: 0\overline{h}0_1$	89	59	90	0 .	1
(001):(010)	89	59	90	0	1
$(001):(0\overline{1}0)$	90	2	90'	0	+ 2
(004); (044)	56	43	56	15	— 2
(1001):(101)	56	15	56	15	0

<sup>4)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 1910, 42, 454.

	Gef.	Ber. Zeph.	Δ
[010]:[210]	670 3'	670 51/	- 2,5
(001): (121)	78 12	78 44 ½	+ 0,5
[040]:[740]	49 44	49 47	3
(004): (440)	80 42	80 41	+ 4
(004):(440)	99 48	99 19	4
(001): (114)	56 2	$55 \ 59\frac{1}{2}$	+2,5
{010 : {170}	49 47	49 47	0
(001): (410)	80 42	80 41	+1
(001):(110)	99 18	99 49	1

Zur zweiten Messung wurde (404) des Krystalls mittelst der zwei Bogenschienen polar gestellt, die Messungen in dieser Stellung sind in der Tabelle II enthalten. Von einer nochmaligen Messung der Zone [040] wurde hierbei abgesehen.

### II. Polfläche (101).

		* *	
	Gef.	Ber. Zeph.	Δ
[444 : [040]	65° 7′	$65^{0}11\frac{1}{2}'$	4,5'
(104): (440)	56 8	56 7	+1
(404):(011)	443 39	113 41	2
(401): (044)	66 19	66 49	0
[417]:[040]	65 11	65 44 ½	0,5
(404): (410)	56 6	56 7	1
(404): (044)	413 39	443 44	- 2
(404): (044)	66 21	66 19	+ 2
(101):(121)	96 39	96 381	+ 0,5
[701]:[010]	90 2	90 0	- <del> </del>
(404):(010)	90 0	90 0	0
(404): (040)	89 59	90 0	1
(101): (111)	39 16	39 161	- 0,5

Zur dritten Messung wurde (040) polar gestellt, hierzu mußte der Krystall abgenommen werden, da die Bogenschienen keine so große Drehung erlaubten. Die Resultate sind in der Tabelle III wiedergegeben.

#### III. Polfläche (040).

	Gef.	Ber. Zeph.	Δ
$(010):(00\overline{4})$	900 0'	900 0'	0'
(040):(004)	89 59	90 0	4
$(040):(0\overline{4}\overline{4})$	33 44	33 46 2	2,5
(040):(041)	33 44	33 462	2,5
[400]:[304]	20 47	$20 \ 50\frac{1}{2}$	- 3,5
(010):(103)	90 0	90 0	0
[700]:[701]	43 44	43 44	0
(040): (404)	90 0	90 0	0
(040): (444)	50 44	50 431	+0,5

	Gef.	Ber. Zeph.	Δ
[700]:[101]	610531	64046'	+7'
(040): (404)	90 0	90 0	0
$(040):(40\overline{4})$	89 59	90 0	1
(010): (121)	25 40	$25 \ 37\frac{1}{2}$	+ 2,5
$[\overline{4}00]:[00\overline{4}]$	75 49	75 441/2	+ 4,5
(010): (410)	41 5	41 6	1
(010): (110)	44 7	44 6	+1

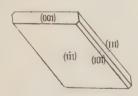
Von besonderem Interesse ist der Vergleich einiger Winkel, die sowohl als Flächenwinkel wie als Zonenwinkel gemessen wurden. Diese sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Man sieht aus derselben, ebenso wie aus den durchschnittlichen Fehlern, daß die Resultate der Zonenmessungen mit diesem Instrument recht genau sind, jedenfalls genau genug für die gewöhnlichen krystallographischen Arbeiten.

Durchschnittlicher Fehler der Flächenmessung 1,4' Durchschnittlicher Fehler der Zonenmessung 2,6'

Direkter Vergleich von Zonenmessung und Flächenmessung:

	Zonen- messung	Flächen- messung	Δ
(004): (403)	20047'	20049'	- 2'
(004): (404)	43 44	43 45	1
(001):(101)	64 53	64 50	+ 3
(001): (010)	90 2	89 59	+ 3

Fig. 6.



#### Axinit.

Als weiteres Beispiel wählte ich einen triklinen Krystall, Axinit¹) von Aarvold bei Kristiania. Der ca. 0,5 mm lange Krystall (Fig. 6) zeigte die sehr einfache Combination {004}, {404}, {414}, {414} (Aufst. Schrauf) und war tafelförmig nach letzterer Fläche, die als Polfläche gewählt wurde.

Die Messung ergab:

	Gef.	Ber. v. Rath	Δ
(474): (144)	640211	64022'	- 1'
$(4\overline{4}4):(\overline{4}\overline{4}\overline{4})$	115 36	115 38	2
(171): (101)	36 25	36 24	+ 4
[404]:[440]	50 23	50 19	+ 4
(414): (004)	45 16	45 45	+1

Diese Beispiele dürften genügen, um die Brauchbarkeit des neuen Goniometer-Attributs darzutun.

<sup>1)</sup> Ich habe das Vorkommen schon früher ausführlich beschrieben: Die Contactmetamorphose im Kristianiagebiet« S. 463 (Vid. Selsk. Skr. Kristiania 1911, 1).

Vor den gebräuchlichen Theodolitgoniometern besitzt die hier beschriebene Anordnung den Vorteil eines sehr niedrigen Preises, da wohl jedes mineralogische Institut ein einkreisiges Goniometer besitzt, welchem die neue Anordnung angefügt werden kann.

Das Auswechseln des gewöhnlichen Justierapparats gegen den mehrkreisigen Aufsatz ist sehr leicht und nimmt nur wenige Sekunden in Anspruch. Ein und dasselbe Instrument kann somit als gewöhnliches einkreisiges Goniometer, wie auch als vierkreisiges benutzt werden, je nach dem Bedürfnis des Beobachters.

Man kann mit der neuen Anordnung alle Untersuchungen ausführen, welche sich mit dem üblichen zweikreisigen Goniometer vornehmen lassen, dazu kommt noch die weite Bewegung an den zwei geteilten Justierschienen, die ein Wechseln der Polfläche sehr bequem macht.

Als zweckmäßigste Arbeitsweise mit dem neuen Instrument, wie auch bei anderen mehrkreisigen Goniometern, erscheint mir die Messung des Zonenbündels. Die Position jeder Zone des Bündels ist durch einen Winkel fixiert, die Position jeder Fläche durch Angabe der Zone und des Winkelabstandes von der Bezugsfläche.

München, Mineralogisches Institut der Universität.

## III. Über Quarz von Finse in Norwegen.

Von

#### V. M. Goldschmidt in Kristiania.

(Hierzu Taf. I.)

Bei geologischen Arbeiten in der Umgebung der Station Finse an der Bergensbahn, Norwegen, fand ich an mehreren Stellen Mineralklüfte von alpinem Typus. Ich habe dort folgende Mineralien angetroffen: Quarz, Adular, Albit, Eisenglanz, Kalkspat, Schwefelkies, Anatas 1), Rutil 2), Titanit. Die Vorkommen können in zwei Gruppen geteilt werden, Klüfte im Hochgebirgsgneiß mit Adular und Quarz herrschend, sowie solche in der Phyllitformation mit vorherrschendem Quarz und Albit.

Auf einem der Quarzgänge im Phyllit zwischen Finse und dem Höhenzug Hallingskarvet fand ich Quarzkrystalle mit einigen bemerkenswerten Formen.

Die Quarze sind farblos, von prismatischem Habitus. Fast ausschließlich sind es Einzelkrystalle; rechte und linke sind ungefähr gleich häufig. Zwillinge der gewöhnlichen Art (zwei gleichdrehende Krystalle mit parallelen Axen) sind sehr selten; das von mir gesammelte Material enthält nur drei solche. Meistens sind die Einzelkrystalle sehr regelmäßig ausgebildet, sodaß die selteneren Formen an allen entsprechenden Ecken gleichartig auftreten. Die Größe der Krystalle schwankt zwischen 5 und 30 mm.

Die Figuren 4-4, Tafel I, geben ein Bild verschiedener Krystalltypen; Fig. 4 ist der Krystall Nr. 4, ein sehr einfacher rechter Krystall, Fig. 2 ist ein ähnlicher linker Krystall (Nr. 44), Fig. 3 ist ein flächenreicher rechter Krystall (Nr. 7), Fig. 4 ein flächenreicher linker (Nr. 46).

Die Messungen wurden an 19 Krystallen ausgeführt, hierzu dienten ausschließlich Einzelkrystalle und zwar 12 rechte, 7 linke.

Die Messungen der Flächen wurden größtenteils mit dem einkreisigen

<sup>4)</sup> Der Anatas findet sich in zwei verschiedenen Typen, meist ist {412} herrschend, {414}, {440}, {004} untergeordnet, seltener zeigen die Krystalle fast nur {414} mit Abstumpfung durch kleine Flächen {440} und {004}.

<sup>2)</sup> In Paramorphosen nach Anatas.

Goniometer (Fuess II) in Kristiania ausgeführt; zum Studium der Lichtzüge verwendete ich in München den mehrkreisigen Goniometeraufsatz, den ich im vorhergehenden Aufsatze beschrieben habe.

An allen Krystallen finden sich die gewöhnlichen Formen:  $m\{10\overline{1}0\}$ ,  $r\{10\overline{1}1\}$ ,  $\varrho\{01\overline{1}4\}$ ,  $s\{11\overline{2}1\}$ ,  $x\{54\overline{6}4\}$ . Dazu kommen zahlreiche seltene, wohl größtenteils Ätzflächen, die folgenden Zonenstücken angehören:

 $\begin{array}{c} m_1 \div r_1 \left( 4\,0\,\overline{4}\,0 \right) : \left( 4\,0\,\overline{4}\,4 \right), \ m_2 : \varrho_1 \left( 0\,4\,\overline{4}\,0 \right) : \left( 0\,4\,\overline{4}\,4 \right), \ m_1 : s \left( 4\,0\,\overline{4}\,0 \right) : \left( 4\,4\,\overline{2}\,4 \right), \ m^2 : \\ s \left( 0\,4\,\overline{4}\,0 \right) : \left( 4\,4\,\overline{2}\,4 \right), \ s : \varrho_1 \left( 1\,4\,\overline{2}\,4 \right) : \left( 0\,1\,\overline{4}\,4 \right), \ s : r_1 \left( 4\,4\,\overline{2}\,4 \right) : 4\,0\,\overline{4}\,4 \right), \ \varrho_1 : r_2 \left( 0\,4\,\overline{4}\,4 \right) : \left( \overline{4}\,4\,0\,1 \right), \\ \varrho_1 : r_1 \left( 0\,4\,\overline{4}\,4 \right) : \left( 4\,\overline{4}\,0\,\overline{4}\,4 \right), \ \varrho_4 : \varrho_2 \left( 0\,4\,\overline{4}\,4 : \left( 4\,\overline{4}\,0\,4 \right), \ r_1 : x_1 \left( 4\,0\,\overline{4}\,4 \right) : 5\,4\,\overline{6}\,4 \right), \ r_1 : \zeta \left( 4\,0\,\overline{4}\,4 \right) : \\ \left( 4\,\overline{4}\,0\,4 \right), \ \text{sowie die zwei trigonalen Prismen} \ \left\{ 2\,\overline{4}\,\overline{4}\,0 \right\} \ \text{und} \ \left\{ 4\,4\,\overline{2}\,0 \right\}. \end{array}$ 

Ein Gesamtbild der von mir beobachteten Formen ist in der stereographischen Projection Fig. 5 Taf. I dargestellt. Alle Flächen, sowohl an rechten wie an linken Krystallen, sind hierbei auf einen rechten Krystall bezogen, um die Darstellung auf einem Projectionsbild zu ermöglichen.

Im folgenden sei eine kurze Übersicht der Messungsresultate gegeben.

Das Zonenstück  $m_1:r_1$  (10 $\overline{1}$ 0): (10 $\overline{1}$ 1), untere positive Rhomboëder.

Die steilen Rhomboëder  $\{40\overline{4}4\}$  und  $\{16.0.\overline{16}.4\}$  sind ganz gewöhnlich, wahrscheinlich kommt auch  $\{50\overline{5}4\}$  vor. Oft findet man in diesem Zonenstück noch Reflexe und Reflexzüge anderer Formen, die sich jedoch nicht sicher symbolisieren ließen. Auf der Projection sind alle beobachteten Reflexbilder eingetragen.

Das Zonenstück  $m_2: \varrho_1(04\overline{4}0): (04\overline{4}4)$ , untere negative Rhomboëder.

An fast allen Krystallen tritt  $\{05\overline{5}3\}$  auf. Nur selten findet sich außerdem  $\{05\overline{5}2\}$ . Ein noch steileres negatives Rhomboëder, oder richtiger eine Gruppe solcher, bildet eigentümliche große Flächen, die an allen Krystallen des Fundorts auftreten.

Auf den Figg. 4—4 Tafel I, sind diese matten Flächen durch Schattierung kenntlich gemacht. Sie zeigen unter der Lupe eine wellige Horizontalstreifung durch aneinandergereihte Ätzgrübchen. Die Reflexbilder sind oft sehr compliciert, sie sind auf der Projection eingetragen und nehmen den Raum zwischen  $\{04\overline{4}0\}$  und  $\{07\overline{7}2\}$  ein. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Ätzflächen, hierauf deutet auch, daß der untere Teil dieser Flächen die Form einer Hohlkehle hat.

Die Form {0553}, die ich mit schmalen glänzenden Flächen an allen Krystallen fand, wird bisher nur als positives Rhomboëder angegeben. Vielleicht ist sie als Ätzfläche zu deuten. Der Winkel (0553): (0474) wird zu 12056' berechnet, ich fand folgende Werte: 8045', 9029', 12020' ca.,

42022', 42044', 42050', 430 ca., 43025', 43028', 43030' ca., 43035', 43038', 43045', 43050', 44040'.

Das Zonenstück  $m_1:s(10\overline{1}0):(11\overline{2}1)$ , untere positive Trapezoëder.

Flächen dieses Zonenstücks sind an allen Krystallen stark entwickelt. Die Flächen sind ausgezeichnet glänzend, die Betrachtung des Reflexbildes zeigt jedoch, daß keine Ebenen vorliegen, sondern meist sehr compliciert gekrümmte Flächen. Das Punktsignal liefert verwickelte Reflexzüge, die meist nicht genau in die einfachen Zonen fallen.

Weitaus am größten ist stets die Fläche x {5161}. Daneben findet sich so gut wie immer noch ein steileres Trapezoëder, dessen Symbol sich nicht mit Sicherheit bestimmen läßt (meistens steiler als {7484}), sowie selten ein etwas stumpferes, dessen Lage von {3444} bis {4454} schwankt.

Folgende Abstände dieser Trapezoëder von  $s(44\overline{2}4)$  wurden gemessen 1):  $18^{\circ}$  ca.,  $20^{\circ}54'$ ,  $24^{\circ}54'$ ,  $22^{\circ}17'$ ,  $23^{\circ}48'$ ,  $24^{\circ}$  ca.,  $24^{\circ}25'$ ,  $24^{\circ}40'$ ,  $24^{\circ}55'$ ,  $25^{\circ}8'$ ,  $25^{\circ}48'$ ,  $25^{\circ}24'$ ,  $25^{\circ}25'$ ,  $25^{\circ}26'$ ,  $25^{\circ}30'$ ,  $25^{\circ}32'$ ,  $25^{\circ}33'$ ,  $25^{\circ}34'$ ,  $25^{\circ}34'$ ,  $25^{\circ}37'$ ,  $25^{\circ}48'$ ,  $25^{\circ}50'$ ,  $28^{\circ}45'$ ,  $28^{\circ}45'$ ,  $28^{\circ}35'$ ,  $28^{\circ}50'$ ,  $28^{\circ}54'$ ,  $29^{\circ}45'$ ,  $29^{\circ}45'$ ,  $29^{\circ}46'$ ,  $29^{\circ}44'$ ,  $30^{\circ}46'$ ,  $30^{\circ}20'$ ,  $30^{\circ}33'$ ,  $31^{\circ}5'$ ,  $31^{\circ}6'$ ,  $31^{\circ}25'$ ,  $31^{\circ}35'$ ,  $32^{\circ}49'$ ,  $32^{\circ}32'$ ,  $32^{\circ}38'$ ,  $32^{\circ}45'$ ,  $33^{\circ}0'$ ,  $34^{\circ}4'$ ,  $34^{\circ}40'$ ,  $34^{\circ}45'$ ,  $23^{\circ}20'-26^{\circ}0'$ ,  $23^{\circ}25'-33^{\circ}38'$ ,  $24^{\circ}2'-25^{\circ}57'$ ,  $24^{\circ}36'-25^{\circ}36'$ ,  $27^{\circ}35'-29^{\circ}53'$ ,  $28^{\circ}29'-31^{\circ}7'$ ,  $28^{\circ}54'-31^{\circ}20'$ ,  $30^{\circ}37'-34^{\circ}46'$ ,  $30^{\circ}56'-34^{\circ}7'$ .

Von den Trapezoëdern gehen einzelne Reflexzüge hinüber zu steilen positiven Rhomboëdern; dies ist auf der stereographischen Projection Tafel I dargestellt. Es würde zu weit führen, hier alle Typen der beobachteten Lichtzüge darzustellen, es sei nur bemerkt, daß die Fläche  $x\{5464\}$  mitunter als sehr stumpfer Kegelmantel ausgebildet ist, dann gibt ein Punktsignal das Bild einer unsymmetrischen geschlossenen Curve.

Die einzige typische Form, die als solche sichergestellt wurde, ist  $x\{51\overline{6}4\}$ , deren Abstand gegen s zu  $25^{\circ}54'$  berechnet wird.

Die starken Winkelschwankungen sind nicht in Störungen des Krystallbaues begründet, die Messung von (4040): (4424) ergab stets mit großer Genauigkeit den berechneten Wert.

Rechte und linke Krystalle zeigten dieselben Arten positiver unterer Trapezoëder.

<sup>4)</sup> Mit — wird bezeichnet, daß es sich um einen continuierlichen Lichtzug zwischen den angegebenen Endwerten handelt.

Das Zonenstück  $m_2: s(04\overline{1}0): (14\overline{2}4)$ , untere negative Trapezoëder.

Untere negative Trapezoëder sind an meinem Material nur wenig seltener als die positiven. Die Reflexe liegen meist genau in der Zone, gewöhnlich treten diese Flächen in so großer Zahl auf, daß eine fast kontinuierliche Reflexreihe entsteht. Folgende Winkel gegen  $s(44\overline{2}4)$  wurden gemessen:  $1^{0}59'$ ,  $4^{0}49'$ ,  $4^{0}50'$ ,  $6^{0}35'$ ,  $7^{0}24'$ ,  $7^{0}27'$ ,  $8^{0}25'$ ,  $8^{0}45'$ ,  $8^{0}50'$ ,  $8^{0}58'$ ,  $9^{0}0'$ ,  $9^{0}42'$ ,  $9^{0}30'$ ,  $9^{0}50'$ ,  $40^{0}45'$ ,  $41^{0}4'$ ,  $41^{0}45'$ ,  $42^{0}39'$ ,  $43^{0}45'$ ,  $45^{0}0'$ ,  $46^{0}0'$ ,  $47^{0}40'$ ,  $47^{0}46'$ ,  $47^{0}27'$ ,  $47^{0}30'$ ,  $47^{0}58'$ ,  $49^{0}6'$ ,  $49^{0}24'$ ,  $49^{0}38'$ ,  $49^{0}44'$ ,  $49^{0}54'$ ,  $49^{0}59'$ ,  $20^{0}53'$ ,  $21^{0}3'$ ,  $21^{0}33'$ ,  $21^{0}58'$ ,  $22^{0}0'$ ,  $22^{0}4'$ ,  $22^{0}25'$ ,  $25^{0}37'$ ,  $25^{0}40'$ ,  $25^{0}44'$ ,  $26^{0}5'$ ,  $26^{0}20'$ ,  $26^{0}54'$ ,  $29^{0}40'$ ,  $29^{0}24'$ ,  $31^{0}56'$ ,  $33^{0}40'$ ,  $33^{0}45'$ ,  $34^{0}25'$ ,  $35^{0}40'$ ,  $36^{0}8'$ ,  $4^{0}24'-2^{0}24'$ ,  $90^{0}44'-17^{0}24'$ ,  $16^{0}36'-18^{0}44'$ ,  $17^{0}45'-20^{0}20'$ ,  $20^{0}40'-21^{0}37'$ ,  $23^{0}4$ 

Fast das ganze Zonenstück ist demnach mit Reflexen besetzt. Es konnte kein Unterschied dieser Formen an rechten und linken Krystallen festgestellt werden.

Die Vergleichung der Zonenstücke  $(40\overline{4}0):(44\overline{2}4)$  und  $(04\overline{4}0):(44\overline{2}4)$  an den Krystallen von Finse ist von Interesse. Die unteren positiven Trapezoëder sind auf ein relativ kleines Winkelintervall beschränkt, in dem  $49^{\circ}$  großen Intervall zwischen  $(34\overline{4}4)$  und  $(44\overline{2}4)$  tritt nie eine Fläche oder ein Lichtzug auf. Im Gegensatz hierzu ist das entsprechende Intervall der unteren negativen Trapezoëder sehr reichlich mit Flächen besetzt.

Ich möchte vorläufig keines der unteren negativen Trapezoëder an meinem Material als typische Form bezeichnen. Es wäre zum mindesten sehr gewagt, aus der fast continuierlichen Reflexreihe einige Punkte nur deshalb herauszugreifen, weil sie einfachen Axenabschnitten entsprechen.

Die Auffassung der ganzen Flächenreihe als Ätzflächen, die ich für wahrscheinlich halte, läßt sich zurzeit nicht beweisen, immerhin hat G. A. F. Molengraaff<sup>1</sup>) Flächen desselben Zonenstücks durch Ätzung erhalten.

Das Zonenstück  $s: \varrho_1(14\overline{2}4): (04\overline{4}4)$ , die Flächengruppe  $\alpha$ .

An fast allen Krystallen enthält dieses Zonenstück eine schmale glänzende Fläche, die ca. 44° bis 45° von (4424) entfernt ist. Nicht selten treten mehrere ähnlich gelegene Flächen nebeneinander auf. Auch Lichtzüge in demselben Gebiet wurden beobachtet, ferner Lichtzüge die sich an die beiden Endknoten anschließen. Alle diese Gebilde halten sich genau in der Zone. Für die Flächengruppe α wurden folgende Winkelabstände von (4424)

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1888, 14, 473 und 1890, 17, 437.

gemessen: 41°20′, 42°22′, 43°21′, 43°29′, 43°39′, 43°54′, 43°56′, 44°0′, 44°4′, 44°9′, 44°9′, 44°40′, 44°45′, 44°22′, 44°33′, 44°43′ 44°55′, 45°0′, 45°53′, 45°57′, 45°58′, 46°4′, 46°20′, 46°44′, 46°49′, 46°59′, sowie 20°44′.

Irgendwelche Verschiedenheit der Flächenlage an rechten und linken Krystallen wurde nicht beobachtet. Das starke Schwanken der Flächenlage ist nicht etwa durch unvollkommene Ausbildung der Krystalle bedingt, wie die Messungen des Winkels (1121):(0171) an denselben Kanten zeigen. Dieser Winkel, teils als (1121):(0171), teils als (1121):{1011} gemessen, ergab an ca. 60 Kanten Werte von 28°52' bis 28°57', der weitaus häufigste Wert war 28°54', der auch als Mittelwert erhalten wurde. Berechnet wurde ebenfalls 28°54'.

Die einfachsten Formen im Gebiet der Vicinalengruppe  $\alpha$  wären

Symbol	Winkelabstand von (1121)
$\{42\bar{3}2\}$	440347
{1343}	46 35
$\{44\overline{5}5\}$	49 23
$\{15\overline{6}5\}$	21 9

Die Flächen  $\alpha$  zeigen demnach nicht die Tendenz, an den Orten einfachster Symbole aufzutreten.

Die Flächengruppe  $\alpha$  ist sicher den Ätzflächen zuzurechnen. Molengraaff erhielt eine ganz ähnliche Flächengruppe durch künstliche Ätzung von Quarzkrystallen.

Dasselbe gilt für die analog gelegene Flächengruppe 3, die weiter unten beschrieben wird.

In den Formenverzeichnissen des Quarzes werden oft Formen beider Gruppen angeführt. Es erscheint mir recht wahrscheinlich, daß die meisten derartigen (oft nur einmal beobachteten) Flächen durch Ätzung hervorgebracht sind.

Meines Erachtens ist das Symbol einer Fläche erst dann genügend bestimmt, wenn ihre Lage in mehreren übereinstimmenden Fällen gemessen wurde. Wären nur wenige Krystalle von Finse gemessen worden, so hätte man im Gebiet der Flächen  $\alpha$  und  $\beta$  leicht neue Formen angeben können. Erst die Messung an vielen Krystallen ließ die unregelmäßigen Winkelschwankungen der Ätzflächen erkennen.

### Das Zonenstück $s: r_1\{14\overline{2}1\}:\{10\overline{1}1\}$ , die Flächengruppe $\beta$ .

Ebenso wie im vorigen Zonenstück ist auch diese Kante fast immer durch eine schmale glänzende Fläche abgestumpft, auch hier treten oft mehrere solche Flächen nebeneinander auf. Auch hier werden Lichtzüge beobachtet, teils im Gebiet der abstumpfenden schmalen Flächen, teils an den beiden Endpunkten des Zonenstücks. Die Flächen und Lichtzüge liegen immer genau in der Zone.

Folgende Winkel der Flächengruppe  $\beta$  gegen  $\{41\overline{2}4\}$  wurden gemessen: 43°44′, 46°0′, 46°9′, 46°45′, 46°22′, 46°25′, 46°49′, 47°3′, 47°5′, 47°42′, 47°46′, 47°47′, 17°20′, 17°22′, 17°33′, 47°33′, 47°34′, 47°35′, 47°37′, 47°42′, 47°45′, 47°55′, 48°12′, 48°14′, 48°15′, 18°45′, 18°19′, 48°20′, 48°24′, 48°28′, 48°35′, 48°43′, 48°47′, 24°54′.

Irgendwelche Verschiedenheit der Flächenlage an rechten und linken Krystallen wurde nicht beobachtet.

Es ist von großem Interesse, die Zonenstücke  $(11\overline{2}1):(10\overline{1}1)$  und  $(11\overline{2}4):(01\overline{1}1)$  zu vergleichen. Beide zeigen eine ganz analoge Entwicklung der Flächen und Lichtzüge, ein deutlicher Unterschied ist jedoch in der genauen Position der Formen  $\alpha$  und  $\beta$  nachweisbar.

Die Flächen  $\alpha$  haben einen mittleren Abstand 44°58′ von {44 $\bar{2}$ 4}, die Flächen  $\beta$  einen solchen von 47°36′. Die Ungleichwertigkeit der beiden Zonen ist somit auch in der durchschnittlichen Lage der Ätzflächen erkennbar.

### Das Zonenstück $\varrho_1: r_2(10\overline{1}1): (01\overline{1}1).$

In diesem Zonenstück findet man meist eine Reihe schmaler glänzender Flächen. Die gerade Abstumpfung der Kante wird durch die häufige Form  $\xi(11\overline{2}2)$  gebildet.

Ich maß  $(40\overline{4}4)$ :  $(14\overline{2}2)$ :  $22^{0}47'$ ,  $23^{0}$  ca.,  $23^{0}$  ca.,  $23^{0}0'$ ,  $23^{0}5'$ ,  $23^{0}45'$ .  $23^{0}30'$ . Berechnet  $23^{0}8'$ .

Zu beiden Seiten von  $\xi$  finden sich Flächen oberer Trapezoëder; die Flächen liegen meist gut in der Zone.

Zwischen (1014) und (1122) maß ich folgende Winkel gegen (1014): 10°35′, 12°35′, 12°37′, 12°45′, 12°51′, 13°6′, 15°5′, 15°6′, 15°50′, 15°56′, 16°14′, 16°40′, 17°14′, 17°20′, 17°26′, 17°36′, 17°51′, 18°17′, 18°32′, 18°48′, 13°22′—18°10′, 14°15′—16°0′, 17°25′—18°40′.

Zwischen (14 $\overline{2}2$ ) und (04 $\overline{1}4$ ) maß ich folgende Winkel gegen (04 $\overline{1}4$ ): 10°6′, 10°47′, 13°0′, 15°35′, 19°46′, 19°47′, 0°0′ - 0°28′, 0°0′ - 4°6′, 0°0′ - 4°51′, 0°0′ - 5°56′.

In bezug auf Häufigkeit der Flächen verhalten sich die zwei gleichgroßen Hälften des Zonenstücks somit ganz verschieden.

Die Winkelschwankungen im Zonenstück sind nicht etwa durch Störungen im Krystallbau bedingt. Für den Abstand (40 $\overline{4}4$ ): (01 $\overline{4}4$ ), ebenso für (40 $\overline{4}4$ ): (41 $\overline{4}4$ ), fand ich stets sehr nahe den berechneten Wert 46°46' (maximaler Fehler  $\pm 2$ ').

### Das Zonenstück $\varrho_1: r_1 \ (1071): (1701).$

Dieses Zonenstück ist sehr ähnlich dem vorigen. Die gerade Abstumpfung der Kante wird durch 5'(2442) gebildet. Diese Fläche tritt häufig auf, ich maß zur Identificierung folgende Winkel gegen (4044): 22°45', 23°ca., 23°5', 23°6', 23°40', 23°45', 23°48'. Berechnet 23°8'.

An den Flächen zwischen (10 $\overline{1}4$ ) und ( $2\overline{1}\overline{4}2$ ) maß ich folgende Winkel gegen ( $10\overline{1}4$ ):

9011', 13033', 13046', 1400', 14050', 15027', 1608', 17015', 17015',

17021', 180 ca.

Zwischen ( $4\overline{1}04$ ) und ( $2\overline{1}\overline{1}2$ ) sind analoge Flächen viel seltener, ich fand hier als Winkel gegen ( $4\overline{1}04$ ):

48°25' und 48°54'.

Die beiden Zonenstücke  $(40\overline{1}4):(04\overline{1}4)$  und  $(40\overline{1}4):(1\overline{4}04)$  zeigen sich demnach anscheinend identisch. In beiden ist  $\xi$  und  $\xi'$  sehr häufig, in beiden ist diejenige Hälfte am reichsten mit Flächen besetzt, welche sich gegen  $r(40\overline{1}4)$  wendet. Auch die auftretenden Flächen sind in beiden Zonenstücken anscheinend dieselben.

Für diese oberen Trapezoëder gilt somit nicht das bekannte Gesetz, welches die Verteilung der unteren Trapezoëder an rechten und linken Krystallen regelt.

Die hier beschriebenen Flächen der Zonenstücke (4074): (0174) und (1074): (4701) sind mit Sicherheit Ätzflächen. Genau dieselben Formen hat Molengraaff (l. c.) durch künstliche Ätzung erhalten.

### Das Zonenstück $\varrho_1:\varrho_2(01\overline{1}4):(1\overline{1}04)$ .

In diesem Zonenstück wurden an mehreren Krystallen schmale Flächen beobachtet. Dieselben sind nicht sehr glänzend und oft deutlich uneben. In einigen Fällen gelang es, deutliche Reflexe zu erhalten; es zeigte sich, daß in dem Zonenstück zwei Flächen auftreten, welche die Kante (0414): (1104) symmetrisch zuschärfen. An zwei rechten Krystallen maß ich folgende Winkel gegen (1104): 7045′ – 8045′, 11026′ – 12028′. Die zweite Fläche gab folgende Winkel gegen (0114): 8035′ – 10020′, 8040′ – 11035′, 9035′ – 10020′.

Die anscheinende Symmetrie dieses Zonenstücks ist ein Analogon zur gleichartigen Ausbildung der zwei Zonenstücke (1011): (0111) und (1011): (1101).

Molengraaff (l. c.) erhielt Ätzflächen desselben Zonenstücks mittelst Alkalicarbonat.

### Das Zonenstück $r_1: x(10\overline{1}1): (51\overline{6}1)$ .

An manchen Krystallen finden sich schmale glänzende Flächen in diesem Zonenstück. Ich maß folgende Winkel gegen  $r(40\overline{4}4)$ :  $9^{\circ}30'$ ,  $40^{\circ}30'$ ,  $42^{\circ}38'$ ,  $49^{\circ}20'$ ,  $49^{\circ}25'$ .

Das Zonenstück enthält nach Molengraaff (l. c.) Ätzflächen, deren Lage er allerdings nicht näher bestimmen konnte. In den Flächenverzeichnissen wird eine Reihe seltener Formen für dasselbe Zonenstück angeführt; eine kritische Trennung der typischen Formen und der Ätzflächen ist zurzeit kaum durchführbar.

### Das Zonenstück $r_1: \zeta(10\overline{1}4): (4\overline{4}04)$ .

In diesem Zonenstück wurde öfters eine schlecht reflectierende Fläche angetroffen, deren Abstand von  $r(40\overline{4}4)$  etwa  $40^{\circ}$  beträgt. Die Fläche bildet eine Abstumpfung der Kante zwischen dem positiven Hauptrhomboëder und dem steilen negativen Rhomboëder (einer typischen Ätzfläche). Die Messungen ergaben mit Sicherheit, daß die Fläche nicht in der Zone  $(40\overline{4}4)$ :  $(4\overline{4}04)$  liegt.

Die Form ist nach ihrer Beschaffenheit und Lage mit Bestimmtheit als Ätzfläche zu betrachten.

### Die trigonalen Prismen $\{2\overline{1}\overline{1}0\}$ und $\{1\overline{1}\overline{2}0\}$ .

An den fast verticalen Kanten des steilen negativen Ätzrhomboëders und des Prismas m finden sich öfters ganz schmale Abstumpfungen. Die betreffenden Flächen sind vielfach stark eingekerbt und gehen niemals gute Reflexe. Den stärksten Lichtschimmer erhielt ich stets bei Einstellung auf den Ort der zwei trigonalen Prismen. Möglicherweise gehen von dort Lichtzüge nach den Rhomboëderflächen; wegen Lichtschwäche konnte keine genauere Untersuchung durchgeführt werden.

Die beiden trigonalen Prismen, von denen (auf rechte Krystalle bezogen)  $\{2\overline{4}10\}$  etwas häufiger vorkam, müssen bestimmt als Ätzflächen angesprochen werden.

### Zusammenfassung der Resultate.

An den Quarzkrystallen von Finse wurde eine große Anzahl seltener Formen festgestellt, die größtenteils als schmale Kantenabstumpfungen auftreten. Wahrscheinlich sind alle (oder fast alle) diese Flächen durch natürliche Ätzung hervorgebracht. Hierfür sprechen besonders folgende Argumente:

4) Die fraglichen Formen zeigen starke Schwankungen ihrer Lage, wie sie bei Ätzflächen häufig sind. Diese Schwankungen sind nicht durch Stö-

rungen im Krystallbau verursacht, denn die Flächen r,  $\varrho$ , s, m zeigen stets tadellose Reflexe, genau in der richtigen Lage.

- 2) Ein Teil der Formen ist schon durch die Oberflächenbeschaffenheit als Ätzflächen gekennzeichnet, so besonders die steilen negativen Rhomboëder.
- 3) Die weitaus meisten dieser Flächen liegen in Zonenstücken, die auch bei künstlicher Lösung die meisten Ätzflächen enthalten. Nach den Versuchen von Molengraaff über die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf Quarz scheint die Ätzung durch Alkalicarbonat der natürlichen Ätzung an meinem Material am nächsten zu entsprechen. Auch das geologische Auftreten (Klüfte in Phyllit, der Kalkschichten enthält) läßt natürliche Ätzung durch kohlensaure Alkalien als möglich erscheinen.

München, Mineralogisches Institut der Universität.

# IV. Über den Hämatit vom Arany-Berge und von Déva im Comitat Hunyad.

Von

K. Zimányi in Budapest 1).

(Hierzu Taf. II.)

Die Hämatite vom Arany-Berge und von Déva sind schon länger bekannt; bisher waren sie einer eingehenden krystallographischen Untersuchung nicht unterzogen worden.

Den Hämatit des Arany-Berges erwähnen A. Koch<sup>2</sup>) und J. Krenner<sup>3</sup>), nach letzterem Autor kommen scharf ausgebildete Hämatitkryställchen mit dem Hauptrhomboëder, der Basis und dem Prisma vor. Um Mineralien zu sammeln, besuchte ich seit dem Jahre 1904 mehrmals den Aranyer Berg; an einigen der Stufen fanden sich zur goniometrischen Untersuchung sehr geeignete Hämatitkryställchen. Die Fundstelle liegt an dem Südwestabhange des Berges, wo auf rötlichem Andesit auch der Pseudobrookit vorkommt.

Die Hämatitkryställchen sind klein, selten überschreiten sie  $2\frac{1}{2}$  mm, an den einfachen Combinationen kann man nach dem Vorkommen und Ausbildung drei Typen unterscheiden. Es konnten folgende Formen sichergestellt werden:

$$c\{0001\} = \{111\} \qquad \eta\{01\overline{1}1\} = \{22\overline{1}\} \\ a\{11\overline{2}0\} = \{10\overline{1}\} \qquad e\{01\overline{1}2\} = \{110\} \\ r\{10\overline{1}1\} = \{100\} \qquad \mu\{01\overline{1}5\} = \{221\} \\ u\{10\overline{1}4\} = \{211\}$$

Die Krystalle des ersten Typus sitzen unmittelbar auf dem rötlichen Andesit, nicht in den Drusenräumen mit anderen Mineralien; zuweilen bedecken sie die Kluftflächen des Gesteins einige Quadratdecimeter ziemlich dicht.

<sup>1)</sup> Aus dem ungar. Original der »Annales hist.-natur. Musei Nation. Hungarici« 1912, 10, erste Hälfte.

<sup>2)</sup> Mineralog. und petrograph. Mitteilungen 1878, 1, 342. Ref. diese Zeitschr. 1879, 3, 306. — Dryos-természettnd. Értesítő 1884, 6, IX. Jahrg., 281. Ref. diese Zeitschr. 11, 262.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 1884, 9, 263.

Die Krystalle von ca. 0,5 mm Dicke sind tafelförmig oder flachrhomboëdrisch. Die vorherrschende Basis hat starken Glanz und ist glatt, das gut entwickelte negative Rhomboëder  $\mu\{01\bar{1}5\}$  ist fein gerieft und von schwachem Glanz; das Grundrhomboëder und das Prisma sind kleiner. An den abgerundeten Kanten [10 $\bar{1}1:14\bar{2}0$ ] und [ $40\bar{1}1:01\bar{1}5$ ] konnten die glänzenden, streifenförmigen Flächen nicht bestimmt werden. Die Entwicklung dieser Krystalle ist an den Fig. 4 und 2 auf Taf. II zu sehen; sie haben Ähnlichkeit mit dem zweiten und dritten Combinationstypus des Hämatits vom Kakuk-Berge¹).

Die Krystalle des zweiten Typus finden sich in Gesellschaft anderer zierlich krystallisierter Mineralien (Tridymit, Anorthit, Granat, Augit usw.) in den Spalten und Drusen des Gesteins. Die Hämatitkryställchen sind rhomboëdrisch oder dicktafelig (Fig. 3-5 auf Taf. II), häufiger sind die kleinen, deren Größe 1 mm kaum erreichen. Die Flächen sind alle glatt und stark glänzend, auf der Basis sieht man zuweilen nach der gewöhnlichen Richtung eine schwache und nicht dichte Streifung; die großen Flächen von  $r\{40\overline{4}4\}$  sind auch außerordentlich zart und dicht gerieft, wodurch dieselben einen seidenartigen Glanz erhalten. An den größeren Krystallen sind, besonders an den Flächen des Hauptrhomboëders, Vertiefungen nicht selten, eine bei den vulkanischen Hämatiten häufige Erscheinung. Es finden sich auch nach der Hauptaxe hemimorph ausgebildete Krystalle, ähnlich wie dies S. di Franco<sup>2</sup>) an dem Eisenglanz vom Aetna beobachtete. In Fig. 6 ist ein nach der Rhomboëdersläche taselsförmiges, in Fig. 7 ein nach der [e.r]-Kante säulenförmig gestrecktes und monosymmetrisch ausgebildetes Kryställichen dargestellt. Nicht selten bemerkt man an den Kanten [r:e]1011:0112] sehr schmale, streifenförmige Flächen, welche wenn auch glänzend ein zu schwaches Reflexbild gaben, und deshalb nicht zu bestimmen waren.

Den dritten Typus repräsentieren kleine, sehr scharf ausgebildete und lebhaft glänzende Kryställchen, die sich auf einem gelblicholivengrünen Einschluß fanden, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach einen größeren Hohlraum des Gesteins ausfüllte. Die Hauptmasse des Einschlusses ist ein gelblichpistaziengrüner Augit; derselbe hat gewissermaßen eine schieferige Structur, indem compacte und lockere Lagen, Schichten krystallinischer Körner abwechseln, und schmale, längliche Hohlräume sich hinziehen, in welchen die Hämatitkrystalle mit dünntafelförmigem, wasserklarem oder weißem Anorthit sitzen; an den compacteren Teilen sind eingestreute Hämatitkrynchen zu sehen.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 4940, 47, 304.

<sup>2)</sup> Atti dell' Accad. Gioenia di Sci. Natur. in Catania 1903, 17, Memoria I. 9. Taf. I. Fig. 9 und 10. Ref. diese Zeitschr. 41, 258—259.

Die Kryställchen sind klein (0,3-0,8 mm), an den glänzenden Flächen ist keine Spur einer Streifung sichtbar; meistens sind sie rhomboëdrisch (Fig. 8), seltener dicktafelförmig (Fig. 9). Neben der herrschenden Form ist die Basis auch mehr oder weniger gut ausgebildet, die übrigen sind untergeordnet.

Beobachtet wurden die folgenden Combinationen:

r,	c,	a				II.	Typus	c,	μ,	r,	$\alpha$		I.	Typus
r,	c,	e		II.	u.	III.	>>	r,	c,	e,	W		III.	>>
c,	r,	e				II.	»	c,	r,	u,	e		>>	>>
r,	c,	e,	$\alpha$			*	»	r,	c,	e,	u,	η	>	>
c,	r,	e,	$\alpha$			>>	»	r,	c,	u,	e,	$\eta$	>	<b>&gt;&gt;</b>
c,	μ,	a	, 1			I.	>>	r,	c,	е,	u,	$\alpha$	>>	»

 $\mu\{01\overline{1}5\}$  ist nur an den Krystallen des ersten,  $\eta\{04\overline{1}4\}$  und  $u\{10\overline{1}4\}$ nur an denjenigen des dritten Typus ausgebildet; das letztere positive Rhomboëder ist für den vulkanischen Hämatit neu.

Der Hämatit von Déva kommt in derselben Kupfergrube 1) vor, wie der schön krystallisierte Pyrit2); zuerst erwähnt ihn A. Koch3) mit anderen Begleitmineralien, meistens findet er sich mit Kalkspat. Koch beobachtete die Formen  $c\{0001\}$ ,  $r\{40\overline{4}1\}$  und  $a\{44\overline{2}0\}$ .

Der Hämatit kommt auf den Spalten des Andesits vor; die Krystalle sind tafelig oder rot durchscheinende, dünne Blättchen. Die Hämatittäfelchen sitzen auch in den Hohlräumen des derben Kupferkieses und weißen Quarzes. Paragenetisch gehört der Hämatit zu den ältesten Bildungen; einzelne seiner Tafeln umhüllt der Schwefelkies beinahe gänzlich; eine noch jüngere Bildung ist der Kalkspat, welcher sich an den Schwefelkies ansetzte und den Hämatit oft in sich einschließt.

Die Krystalle sind meistens dünne, sechsseitige Täfelchen von 4--3 mm Durchmesser und 0,3-0,7 mm Stärke. Die Basis herrscht vor, gut entwickelt ist das horizontalgestreifte Prisma zweiter Ordnung, die übrigen Formen sind untergeordnet.

Es wurden folgende Formen nachgewiesen:

$$\begin{array}{ll} c\{0001\} = \{111\} & e\{01\bar{1}2\} = \{110\} \\ a\{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\} & x\{22\bar{1}1\} = \{71\bar{5}\} \\ r\{10\bar{1}1\} = \{100\} & n\{22\bar{1}3\} = \{31\bar{1}\} \end{array}$$

<sup>1)</sup> Bânyâsz. és Kohász. Lapok 1908, 46, 689. Ref. diese Zeitschr. 48, 444.

<sup>2)</sup> Földt. Közlöny. 1908, 38, 230. Ref. diese Zeitschr. 48, 445.

<sup>3)</sup> Értesitő a »Kolozsvári orvos-természettnd. Társulat« aus der Fachsitzung am 25. Oktober 1878, 3, 21-22 (ungarisch). - V. v. Zepharovich, Mineralog. Lexikon 1893, 3, 126.

Die Basis ist meistens von gestörter Oberfläche und zeigt oft ein Relief von schwach hervorragenden dreieckigen Figuren, deren Seiten mit den Richtungen des inversen Rhomboëders parallel laufen.

Die gut entwickelten Flächen des Prismas zweiter Ordnung sind horizontal gestreift (Fig. 10—12) und tragen zuweilen Vertiefungen. Das inverse Rhomboëder ist meistens größer und hat glatte Flächen, hingegen ist die Grundform kleiner und oft auch mit Vertiefungen versehen.

Von den Pyramiden zweiter Ordnung ist  $z\{22\overline{4}1\}$  das häufigere und größer entwickelte.

Die zehn gemessenen Krystalle waren Combinationen folgender Formen:

Zur Bestimmung der Formen wurden folgende Winkel gemessen:

Beobachtet:	Berechnet
$e: r = (0001): (10\overline{1}1) = 57^{\circ}34'$	57037′1)
$e: u = (0001): (10\overline{1}4) = 21 32$	24 34
$c: \mu = (0001): (01\overline{1}5) = 17 27$	17 30
$e: e = (0001): (01\overline{1}2) = 38 \ 13$	38 45
$e: \eta = (0001): (01\overline{1}1) = 57 33$	57 37
$c: a = (0001): (11\overline{2}0) = 89 53$	90 0
$e: r = (01\overline{1}2): (10\overline{1}1) = 47  0$	47 0
$a: \mu = (11\overline{2}0): (01\overline{1}5) = 74 59$	74 54
$a: e = (11\overline{2}0): (01\overline{1}2) = 57 40$	57 35
$a: r = (11\overline{2}0): (10\overline{1}1) = 43$	43 0
$a: z = (11\overline{2}0): (22\overline{4}1) = 79 30$	79 301
$a:n=(11\overline{2}0):(22\overline{4}3)=61$	64 43

Schließlich sage ich meinen besten Dank dem Herrn Prof. J. A. Krenner dafür, daß ich die Arbeit im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Budapester Universität ausführen konnte.

Budapest, im Februar 1912.

<sup>1)</sup> Nach v. Kokscharow's Elementen.

# V. Die krystallographischen Beziehungen der Doppelchromate der Alkalien und des Magnesiums.

Von

A. E. H. Tutton und Mary W. Porter.

(Mit 40 Textfiguren.)

Diese Mitteilung bildet eine Fortsetzung der früheren (von einem von uns) veröffentlichten Resultate der Untersuchungen über die Doppelsulfate und Doppelselenate der Reihe  $R_2M\binom{S}{S_e}O_4$ <sub>2</sub>.6 $H_2O$ , indem sie die Resultate einer Untersuchung über die entsprechenden Doppelchromate bringt, welche Magnesium als das M-Metall enthalten. Das Ammoniumsalz  $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2$ . 6H<sub>2</sub>O, ist schon vor langer Zeit von Murmann untersucht worden (Sitzungsber. der Kais. Akad. Wiss., Wien 1857, 27, 175), welcher gezeigt hat, daß das Salz dieser monosymmetrischen Reihe zugehört. Kein analoges Kaliumsalz ist jemals erhalten worden; denn das einzige bekannte Kaliummagnesiumchromat krystallisiert mit nur zwei Molekeln Wasser, und also mit ganz verschiedener Symmetrie, nämlich triklin pinakoidal (Wyrouboff, Bull. Soc. fr. min. 1891, 14, 253, Ref. diese Zeitschr. 22, 191). Die Rubidium- und Cäsiumsalze der Gruppe sind in der letzten Zeit von Barker dargestellt (Journ. Chem. Soc. 1944, 99, 1326) und durch einige wenige Messungen mit dem Zweikreisgoniometer, nebst chemischen Analysen, auch als dieser isomorphen Reihe angehörig nachgewiesen worden. Eine approximative Bestimmung des specifischen Gewichtes des Ammoniumsalzes ist auch von Abbot ausgeführt worden (Clarke, »Specif. Grav. of Solids«, Washington 1888, 104).

Alle drei Salze bilden vortreffliche, durchsichtige, gelbe Krystalle. Cäsiummagnesiumchromat besitzt die größte Stabilität und zeigt gar keine Neigung trübe zu werden und sein Wasser zu verlieren. Das Rubidiumsalz ist weniger stabil, und geschliffene Oberflächen verwittern rasch durch Entwässerung. Aus diesen Tatsachen, nebst der bekannten Verminderung des elektropositiven Characters, von Cäsium bis zum Kalium, sowie auch aus dem regelmäßigen Fortschreiten der krystallographischen Eigenschaften mit

dem Atomgewichte des Metalls in einer eutropischen Reihe (z. B. derjenigen von Kalium, Rubidium und Cäsium), ging es als sehr wahrscheinlich hervor, daß das Kaliumsalz bei gewöhnlicher Temperatur nicht darstellbar sei. Es ist auch schon gefunden worden, daß man die Kaliumsalze der Manganund Cadmiumgruppe der Doppelsulfate nicht darstellen kann. Im Gegensatz dazu besitzt das Ammoniumsalz hinreichende Stabilität und es ist in mancher Hinsicht als dem Rubidiumsalze sehr ähnlich gefunden worden.

### ${\bf Ammonium magnesium chromat} \ \ (NH_4)_2 Mg (CrO_4)_2 \ . \ 6H_2O.$

Eine Bestimmung von Magnesium in 4,4512 g einer Probe der angewandten Krystalle lieferte 0,3360 g Magnesiumpyrophosphat, welches 6,34% Magnesium entspricht. Berechnet 6,06.

#### Goniometrie.

Krystallsystem: Monoklin. Classe: Holoëdrisch-prismatisch.

Habitus: Kurz prismatisch oder tafelförmig nach b {010} oder e {001}.

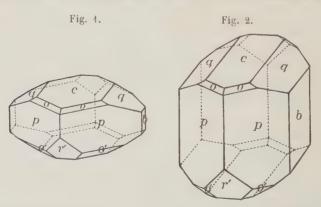
Axenverhältnisse: a:b:c=0,7517:1:0,4924. (Werte von Murmann, 0,7514:1:0,4934).

Axenwinkel:  $\beta = 406^{\circ}7'$ . (Wert von Murmann  $406^{\circ}31'$ ).

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r'\{\overline{2}01\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $o'\{\overline{1}11\}$ .

Winkeltabelle: Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Messungen an einem Dutzend vortrefflicher kleiner Krystalle, welche aus mehreren Krystallisationen ausgewählt worden sind.

Die b Flächen waren immer gut entwickelt, und gelegentlich sehr groß; sie gaben auch immer vortreffliche Reflexbilder. Die c-Flächen waren häufig



parallel der Symmetrieebene gestreift und lieferten daher in der Regel mehrere Signalbilder; ähnlich verhielten sich auch die p-Flächen. Bei den ange-

wandten Krystallen aber war diese Streifung am geringsten, und gar keine Bilder sind benutzt worden, welche dadurch beeinflußt waren. Die g-Flächen waren ebenfalls gut ausgebildet, und gaben ganz zufriedenstellende Signalbilder. Die r'-Flächen waren klein, aber sie lieferten gute Reflexbilder; eine der Flächen war häufig besser ausgebildet als die andere. Flächen der Formen o und o' waren nicht immer anwesend, und die davon erhaltenen Bilder waren selten gut. Gar keine Flächen des Orthopinakoids a (400) sind je beobachtet worden, und auch keine Flächen der Hemipyramide n' {121}, welche von Murmann beobachtet worden ist. Bald waren die Krystalle tafelförmig nach  $b\{010\}$  oder  $c\{001\}$ , und bald verlängert nach der b-Axe, mit einem Paare der p-Flächen mehr ausgebildet als das andere. Zwei der Krystalle sind in Figg. 1 und 2 dargestellt.

### Morphologische Winkel des chromsauren Ammoniummagnesiums.

	Winkel:	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobach- tet:	Ber.:	Werte Von Mur- mann:
(ac	== (400):	(004) —		-	730 53'	Name of the Control o
as	=(100):	* /			45 51	
sc	=(404):	1 /		_	28 2	
cr'	=(001):	$(\bar{2}01)$ 15 63	0 44' 630 26'	$63018^{t}$	63 44	7' 63932'
cs'	=(001):			periodes	37 33	
s'r'	$= (\overline{1}01):$	1			25 38	
r'a	$=(\bar{2}01):$	1 /			42 56	_
r'c	, ,	'	34 116 48	116 42	116 49	7
	, ,	· ·				
$(^{ap}$	=(100):				35 50	
pp'	= (110):				19 28	
p'b	=(120):	1 /	***************************************		34 42	
$\{pp'''$	= (110):	(130) —	discrepant		9 223	
$p^{\prime\prime\prime}b$	=(430):	(010) —	growth and the second		24 47	
pb	=(110):	(010) 32 53	59 54 16	54 10	*	- 54 14
$\mathfrak{t}_{pp}$	== (110):	$(1\overline{1}0)$ 20 71	34 71 47	71 41	71 40	4 74 34
(	(0.04)	/044\ 9º @º	6 25 27	25 17	25 19	2 25 15
$\begin{cases} cq \end{cases}$	=(001):	\ /		64 41	*	A 20 10
qb	= (011):	(010) 35 64	33 —64 49	04 41		
( ao	= (100):	(411)	and the second second	and the same	48 57	****
og	= (111):	. ,			26 34	
ag	=(100):				75 28	
go'	=(011):	,			33 57	_
o'a	$= (\overline{1}11):$	, ,		_	70 35	-
100	( ) .	\ /				

	Winkel:	Zahl der Messunge		Grenzen:	Mittel beobach- tet:	Ве	r.:	Diff.:	Wei vo Mu mai	n r-
( 00	- (004):	(444) 2	330	31'-33048'	33039'	330	40'	- 1'	3304	47'
op	=(444):	(410) 2	43	47 43 49	43 18	43	20	2		
$\begin{array}{ c c } \hline cp \\ \end{array}$	=(004):	(440) 37	76	49 —77 7	77 0	*	<			
po'	=(110):	(447) 8	59	0 - 59 7	59 2			4		
o'c	=(117):	$(00\overline{4})$ 6	43	46 -43 59	43 55			4	44 9	28
pc	=(110):	(001) 34	102	50 103 6	102 59	103	0	1		
(bn	= (010):	(121) —		_		54	45			
no	=(121):	(111) —		_	-	15				
bo	== (010):	(111)				70				
OS	== (111):	(101) —			_	19	28			
(bo'	= (010):	(414) 5	65	17 —65 24	65 20	65	22	2		
o's'		(101)			_	24	38			
o'o'	$=(\overline{1}11):$	(111) 3	49	<b>17</b> — <b>49 2</b> 3	49 49	49	16	3		
(sq	= (404):	: (011)				37	4			
qp	, ,	(110) 29	87	11 —87 27	87 19	87		0		
ps	1 /	: (101)			-	55				
pq	$= (\overline{1}10)$ :	$(0\overline{1}\overline{1})$ 29	92	32 - 92 44	92 41	92	41	0		
s'q	== (101):	: (011) —		and the same of th	Name of Street, and Street, an	44	13			
qn	=(011)	: (424)				26	3			
np		: (440) —		Monosophite		36	58	—		
qp	, ,	: (440) 29	62	52 — 63 8	63 0	63	4	1		
ps'		: (101) —		_			46			
pq	=(440)	: (011) 30	116	54 —117 8	116 59	116	59	0		
(r'o'		: (141) 6			35 4	34	57	4		
o'p				25 — 91 33	94 30	91	28	2		
pr'	, 1			22 - 53 39	53 30	53	35	5	53	35
r'p	=(201)	: (110) 30	.126	17 - 126 37	126 28	126	25	3		

Gesamtzahl der Messungen: 452.

Eine vortreffliche Spaltbarkeit parallel  $r'\{\bar{2}04\}$  ist vorhanden, wie gewöhnlich bei dieser isomorphen Reihe.

#### Volum.

Specifisches Gewicht. Zwei Versuchsreihen sind ausgeführt worden mit Hilfe der Retgers'schen Methode, indem man Methylenjodid und

Benzol als Schwebeflüssigkeit anwandte. Die schwersten kleinen Krystalle gaben die folgenden Resultate:

Für 200/40 Versuchsreihe I.... Für 190, 0/40..... 1,8318 1,8316 II . . . . Für 48°, 8/4° . . . . . 1,8324 1.8319

Der angenommene Wert ist also 1,832 für 200/40. Der von Abbot erhaltene Wert war 1,8293 bei 170.

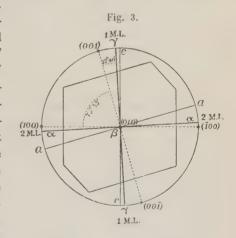
Molekularvolum.  $\frac{M}{d} = \frac{397,46}{4,832} = 216,92.$ 

Topische Axenverhältnisse.  $\alpha: \psi: \omega = 6,3754:8,4811:4,1761$ .

#### Optische Eigenschaften.

Orientierung der Axen des optischen Ellipsoids. Drei geschliffene Schnittplatten parallel der Symmetrieebene gaben Auslöschungswinkel, welche andeuteten, daß eine der Auslöschungsrichtungen 12040'

hinter der Normale zu c{001} liegt. Diese Richtung ist die erste Mittellinie für sämtliche Wellenlängen, und da der spitze Axenwinkel ac 73°53' ist, so liegt die erste Mittellinie 3º27' auf der vorderen Seite der Verticalaxe c, wie klar aus Fig. 3 hervorgeht. Die andere Auslöschungsrichtung in der Symmetrieebene liegt 12º40' oberhalb der Axe a, und sie ist die zweite Mittellinie für den größten Teil des Spectrums, von Wellenlänge 0,000664 mm im Hellrot bis zum violetten Ende. Für tiefer rote Strahlen, von Wellenlänge 0,000664 mm bis



zum äußersten Rotende des Spectrums, ist die Symmetrieaxe b die zweite Mittellinie. Die genaue Wellenlänge für die zuerst approximativ von Murmann angegebene Kreuzung der optischen Axenebene (von der Symmetrieebene b (010) nach der dazu senkrechten Ebene) bei der gewöhnlichen Temperatur ist 0,000664 mm im Hellrot, zwischen Li- und C-Licht.

Das Zeichen der Doppelbrechung ist positiv.

Brechungsexponenten. Sechs geschliffene, vortrefflich brechende Prismen von 600 gaben die Resultate, welche in der folgenden Tabelle summarisch wiedergegeben werden. Die Schwingungsrichtung für  $\gamma$  ist die erste Mittellinie, 3º27' an der vorderen Seite der Verticalaxe c, für alle Wellenlängen. Die Richtung der Symmetrieaxe b entspricht den α-Schwingungen für rote Strahlen jenseits der Wellenlänge 0,000664 (tieferes Rot), aber den  $\beta$ -Schwingungen für alle Wellenlängen an der gelben Seite von 0,000664 und zwar bis zum blauen Ende; während die Richtung 12040' oberhalb der Axe  $\alpha$  die  $\beta$ -Richtung ist für die rote Seite der Kreuzungswellenlänge, und die  $\alpha$ -Richtung für die gelbe Seite. Das heißt, die zwei gebrochenen und senkrecht zueinander polarisierten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Signalbilder — welche von einem 600-Prisma geliefert werden, das so geschliffen worden ist, daß es (bei minimaler Ablenkung) Lichtschwingungen parallel der Symmetrieaxe und der in der Symmetrieebene liegenden Richtung 12040' oberhalb der Axe  $\alpha$  durchläßt — kreuzen sich und gehen aneinander vorüber; sie werden in der Tat identisch für Licht der Wellenlänge 0,000664 mm.

#### Brechungsexponenten des chromsauren Ammoniummagnesiums.

Expo- nent:	Schwingungs- richtung:	Licht: Prismen 4 und 2:	Prismen 3 und 4:	Prismen 3 und 6:	Mittel:
	Symmetrieaxe b	Li 1,6247—8		1,6248-8	1,6248
	12º40' von der	(C 1,6263-4	1,6265 - 70		1,6265
α	Axe a in der	Na 1,6361—2	4,6364 - 7		1,6363
	Symmetrie-	Tl 4,6487—8	1,648793		4,6489
	ebene.	Cd 1,6568—9	1,6574-5		1,6571
	( 12°40' von a.	Li 1,6249—50	1,6250-2		1,6250
		C 1,6266-7		4,6268-6	4,6267
$\beta$	Symmetrieaxe	Na 4,6374—69		4,6370 - 5	4,6374
	b,	Tl 1,6511 -3		1,6506-4	1,6509
		Cd 1,6602—4		4,6604—599	1,6602
	3027' an der	( Li	1,6392-4	4,6386—9	4,6390
	vorderen Seite	C	1,6413 - 8	1,6406-8	1,6411
γ {	der verticalen	₹ Na	4,6532-7	4,6527-8	4,6534
	Axe $c$ .	Tl	1,6692-5	1,668279	1,6687
		Cd	1,6802—5	1,6794-5	1,6799

Der Mittelindex (das Mittel aller drei Exponenten) für Natriumlicht ist 1,6422.

Der mittlere Brechungsexponent  $\beta$ , für das Vacuum corrigiert (durch Hinzufügung von 0,0004), wird für irgend eine Wellenlänge  $\lambda$  innerhalb der Grenzen der Sichtbarkeit durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$\beta = 4,6057 + \frac{164219}{\lambda^2} + \frac{326020000000000}{\lambda^4} + \dots$$

Wegen der äußerst starken Absorption hört die Sichtbarkeit des Spectrums bei dem grünlichblauen Lichte auf, bei Benutzung irgend eines Prismas sowohl von diesem Salze als auch von den beiden anderen in dieser Mitteilung beschriebenen, gelbgefärbten Doppelchromaten, und zwar ist das Spectrum bei F-Licht schon beinahe unsichtbar. Die blauen und violetten

Strahlen werden in der Tat von diesen gelben Krystallen ganz absorbiert. Also sind Beobachtungen bei F- und G-Licht unmöglich. Um die Refraction so nahe wie möglich zur Sichtbarkeitsgrenze zu bestimmen, ist das Licht von der Wellenlänge der grünen Cadmiumlinie, 0,0005086 mm, benutzt worden, wie sie von dem spectroscopischen monochromatischen Beleuchter geliefert worden ist (welcher bei den sämtlichen Refractionsbeobachtungen und Winkelmessungen der optischen Axen vom Verfasser gebraucht worden ist).

Veränderung der Refraction durch Temperaturerhöhung. Bestimmungen der Brechungsexponenten sind auch bei 800 ausgeführt worden, und die Resultate zeigten, daß die Brechungsexponenten bei 800 um 0,0023 niedriger sind, als diejenigen für die gewöhnliche Temperatur.

Axenverhältnisse des optischen Ellipsoids.  $\alpha:\beta:\gamma=0.9995$ : 1:4,0098.

Specifische Refraction  $\frac{n^2-1}{(u^2+2)d}$  für Strahl C: 0,1933 0,1934 0,1969.

Molekulare Refraction,

Optischer Axenwinkel. Vier vortreffliche Schnittplatten sind durch Schleifen mit dem Schnitt- und Schleif-Goniometer hergestellt worden, senkrecht zur ersten Mittellinie. Sie zeigten das Interferenzbild im monochromatischen Licht sehr klar und scharf. Das Bild verändert sich rasch, wenn man die Wellenlänge des Lichtes verändert, wegen der zuerst von Murmann entdeckten Tatsache, daß dieses Salz Dispersion der optischen Axen in gekreuzten Axenebenen zeigt, und zwar bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kreuzung findet statt für das Hellrot, zwischen Li- und C-Licht. Für tiefes Rot werden die optischen Axen in einer Ebene getrennt, welche senkrecht zur Symmetrieebene ist, während für rotes C-Licht sie in der Symmetrieebene selbst getrennt sind, und mehr und mehr auch für Orange, Gelb, Grün und Grünlichblau. Das Bild verschwindet, ehe man F-Licht erreicht, wegen der Absorption. Daher sind die letzten Messungen bei grünem Cadmiumlichte gemacht worden.

Der wahre optische Axenwinkel ist bestimmt worden, indem man die Schnittplatte in eine Zelle mit Acetylentetrabromid eintauchte; denn der Brechungsexponent dieser Flüssigkeit ist beinahe derselbe (4,638 für Na-Licht) wie der Mittelindex der Krystalle. Die gewöhnliche Methode kann man nicht anwenden, da der stumpfe Axenwinkel zu groß für die Messung mit Hilfe einer anderen Schnittplatte senkrecht zur zweiten Mittellinie ist; denn die Scheitel der Hyperbel und kleinsten Ringe sind sogar in Monobromonaphthalin nicht sichtbar.

In den nächsten zwei Tabellen sind die scheinbaren und wahren Axenwinkel zusammengestellt, wie sie von den vier Schnittplatten geliefert worden sind.

### Scheinbare optische Axenwinkel des chromsauren Ammoniummagnesiums.

Optische Axenebene: Licht:			4:	Platte	2:	Platte	3:	Platte	e 4:	Mitte	12E:
1	Tiefrot )					470	10'	150	48'	460	29')
Senkrecht zur Wellenlänge											Į
Symmetrieebene   0,000684											
	Li	904	1	110	57	8	18	9	20	9	50 }
( p. 11.1.	( C	14 5	6	13	27	15	25	14	6	14	29)
Parallel der	Na	45 4	7	43	53	4.5	55	44	57	45	8
Symmetrieebene	TI	66 3	3	64	22	66	37	66	34	66	1
\$ {010}.	Cd							77	43	77	43

Das einaxige Kreuz wurde für die folgenden vier Stellungen des Kreises des monochromatischen Beleuchtungsapparates hergestellt, bei den resp. Fällen der vier Schnittplatten: 0"59', 101', 100' und 100', also im Mittel 100'. Dieser Stand des Prismenkreises entspricht der Wellenlänge 0,000664 mm.

Genau dasselbe Resultat ist aus den Messungen der wahren Winkel erhalten worden, welche in der nächsten Tabelle angegeben werden.

### Wahre optische Axenwinkel des chromsauren Ammoniummagnesiums.

Optische Axenebene	: Licht:	Plat	te 4:	Plati	te 2:	Platt	e 3:	Platte	4:	Mittel	2Va	:
1	Tiefrot )					440	40'	100	23'	100	47	1
Senkrecht zur	Wellenlänge											ı
Symmetrieebene	0,000684											
	Li	5	0 3'	70	20'	5	35	7	4	6	15	
Parallel der	C	8	7	8	48	9	52	.8	49	8	54	1
Symmetrieebene	Na	26	49	26	38	26	53	27	43	26	53	1
5 (010).	\ T7	39	8	38	20	39	10	39	8	38	57	1
	Cd			43	58	44	50	45	4	44	37	

Dispersion der Mittellinien. Die beiden Mittellinien liegen in der Symmetrieebene für sämtliche Wellenlängen zwischen 0,000664 mm im Hellret zwischen Li- und C-Licht) und dem blauen Ende des Spectrums; folglich zeigen sie geneigte Dispersion. Messungen der letzteren sind ausgefährt worden, während die Schnittplatten 2 und 3 in Acetylentetrabromid eingetaucht wurden; denn die Dispersion ergab sich genau aus den Ab-

lesungen des optischen Axenwinkelgoniometers, indem die genaue Orientierung der Schnittplatte, was die Stellungen der wichtigsten Krystallflächen betrifft, während der Messungen der wahren Axenwinkel bekannt war. Die beiden Reihen deuteten an, daß die erste Mittellinie für grünes Cadmiumlicht um 1010' näher an der Verticalaxe e als für rotes C-Licht liegt.

Wirkung einer Temperaturerhöhung auf den optischen Axenwinkel. Wenn man die Schnittplatte senkrecht zur ersten Mittellinie erhitzt, wird das einaxige Kreuz und das kreisförmige Ringsystem bei stets kürzeren und kürzeren Wellenlängen nacheinander gebildet. Zum Beispiel, bei 250 C. wird das einaxige Bild für rotes C-Licht hergestellt, und bei 500 für eine Wellenlänge in Orange (0,000636 mm). Das heißt, bei nacheinander folgenden Temperaturen bewegt sich das einaxige Kreuz und sein Ringsystem dem Spectrum entlang in der Richtung nach dem Gelb-Grün-Grünlichblau. Wenn man mit rotem C-Licht beleuchtet, sind die Hyperbelscheitel in der Symmetrieebene um  $2E = 14\frac{1}{5}$ 0 voneinander getrennt, und die Wirkung einer Erwärmung verursacht eine Annäherung der optischen Axen zueinander, bis sie bei 250 C. zusammentreffen um das Kreuz und das kreisförmige Ringsystem zu bilden. Wenn man den Prismenkreis des Beleuchters dreht, bis die Ablesung 4020' (entsprechend der Wellenlänge 0,000636 mm) erreicht und eine Orangefarbe erhalten wird, so breitet sich das Interferenzbild wieder aus; sobald aber die Temperatur 500 erreicht hat, sieht man, daß die Hyperbeln wieder zusammengetroffen sind, um das Kreuz noch einmal zu bilden. Bei 750 C. sind die optischen Axen noch um 30° für Na-Licht und 58° für Tl-Licht in der Symmetrieebene getrennt, während für C-Licht und Li-Licht sie um 3210 resp. 370 in der senkrechten Ebene getrennt sind.

# Rubidiummagnesiumchromat, $Rb_2Mg(CrO_4)_2$ . $6H_2O$ .

Eine Bestimmung von Magnesium in 1,4076 g klarer Krystalle gab 0,2405 g Magnesiumpyrophosphat, welches 4,690/0 My entspricht. rechnet 4,54.

#### Goniometrie.

Krytallsystem: Monoklin. Classe: Holoëdrisch-prismatisch.

Habitus: Kurz prismatisch oder tafelförmig nach  $c\{001\}$ .

Farbe: Gelb, etwas heller als das Ammoniumsalz.

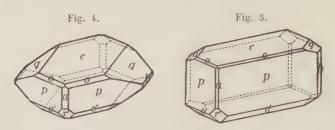
Axenverhältnisse: a:b:c=0.7526:4:0.4953. Werte von Barker: 0,7558:1:0,4950.

Axenwinkel:  $\beta = 104^{\circ}49'$ . Wert von Barker:  $104^{\circ}55'$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $e\{001\}$ ,  $p\{410\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r'\{\overline{2}04\}, o\{114\}, o'\{\overline{1}14\}.$ 

Krystallwinkel: Diese sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Die Krystalle des chromsauren Rubidiummagnesiums sind, obgleich sie recht vollkommen zu sein scheinen, nicht so leicht mit derselben Ebenheit der Flächen zu erhalten, wie im Falle des Ammoniumsalzes oder des Cäsiumsalzes. Gelegentlich aber sind vortreffliche Krystalle erhalten worden, und die Messungen mit einem ausgewählten Dutzend konnten in befriedigender Weise ausgeführt werden. Bei den meisten Krystallisationen waren die b-Flächen entweder abwesend, oder nur als schmale Streifen entwickelt.



Die e-Flächen waren immer groß und in der Regel parallel der Kante eq gestreift. Die p-Flächen waren auch häufig von Streifung berührt, parallel der Kante bp. Keine Werte sind aber in der Tabelle aufgenommen, welche solche Flächen betreffen. Eine Krystallisation zeigte gar keine anderen Formen als  $\{001\}$  und  $\{110\}$ . Die q-Flächen waren gewöhnlich klein, und gelegentlich abwesend oder nur von zwei Flächen repräsentiert. Die r'-Flächen waren gut, wenn sie vorhanden waren, aber sie waren öfters abwesend. Die Flächen der Hemipyramide o und o' waren häufig vorhanden, in der Regel aber lieferten sie schlechte Signalbilder. Die Flächen des Orthopinakoids  $a\{100\}$  sind charakteristisch von diesem Salz, und häufig waren sie sehr gut entwickelt. Die Krystalle waren gewöhnlich tafelförmig nach  $e\{001\}$ , und seltener längs der Kante ep verlängert, mit einem Paar der Flächen von  $p\{110\}$  vorherrschend entwickelt. Zwei typische Krystalle sind in Figg. 4 und 5 repräsentiert.

## Morphologische Winkel des chromsauren Rubidiummagnesiums.

	Winkel:	Zahl der Messunger		Mittel beob- achtet:	Ber.:	Diff.:
(ac	=(100):(0	001) 4	·	75010'	75011'	1'
as	=(100):(1	04) —	_	No.	46 40	-
sc	= (404): (0	001) •			28 34	
] cr'	$= (001) : (\overline{2}$	/	62032'- 62044'	62 36	62 24	12
1	$== (001): (\overline{1})$	,	**************************************		37 24	
	( ) - ( ~		annuage.		25 3	h
	$=(\overline{2}01):(\overline{4}$			42 21	42 25	4
r'c	$=(\bar{2}01):(0$	001) 23	117 9 117 28	117 22	117 36	14

	Winkel:	Zahl der Messungen		Grenzer	ı:		Mittel beob- achtet:	Ве	r.:	Diff.:
<sub>t</sub> ap	=(100):(11			059'—	360	5'		36	4'	2'
pp'	= (110): (12)	20) —						19	28	Annyalmont
p'b	=(120):(01	10) —						34	28	_
$\begin{cases} pp''' \end{cases}$	' = (440) : (48)	30) —-						29	20	
$p^{\prime\prime\prime}b$	= (130): (01)	0)		an an-a				24	36	
pb	== (110): (01	0) 35	53	43	54	8	53 56	4	:	_
$\mid pp$	$= (410): (4\overline{4})$	Ī0) 22	72	3 —	72	4 4	72 9	72	8	4
$\int cq$	==(001):(01)	1) 40	25	12 —	25	48	25 36	25	35	1
qb	=(044):(04	0) 38	64	11 —	64	40	64 25	k	<	_
(ao	= (400): (44	11)		_				4.9	47	_
oq	=(411):(01							26	53	
$\begin{cases} aq \end{cases}$	=(100):(01	*					76 47	76	40	7
qo'	$=(011):(\overline{1}1$	1)						33	46	
(o'a)	$= (\overline{1}11): (\overline{1}0)$	0) —					_	69	34	
co	== (001): (44	1) 3	34	5	34	21	34 12	34	15	3
op	= (444) : (44						43 49	43	49	0
cp	=(001):(11	0) 40	77	52 —	78	12	78 4	×	\$	
po	=(110):(11	<del>1</del> ) 3	58	12	58	13	58 12	58	12	0
o'c	$=(11\overline{1}):(00$	1) 2	43	40	43	48	43 44	43	44	0
pc	=(110):(00	1) 49	101	47 1	02	7	101 56	101	56	0
(bn)	= (010): (12)	(1)		****				54	13	
no	=(121):(11	1)					MANAGEM	15	58	
bo	= (010): (11	1) 2	70	40 —	70	15	70 12	70	4.4	4
os	= (111): (10)	1) —		_			_	49	49	
(bo'	$= (010): (\overline{1}1)$	1) 5	65	20 —	65	28	65 25	65	25	0
o's'	$= (\overline{1}11) : (\overline{1}0)$	11)						24	35	-
0'0'	$= (\overline{1}11): (\overline{1}\overline{1}$	1) 1					49 6	49	10	4
(sq	= (101):(01	1)						37	35	
qp	$= (011) : (\overline{1}1)$	0) 21	86	3 —	86	24	86 10	86	7	3
ps	$==(\overline{1}10):(\overline{1}0$	,						56	18	*****
pq	$==(\overline{1}10):(0\overline{1}$	1) 24	93	35 —	93	59	93 48	93	53	5
(s'q)	= (101): (01	1) —		_				44	11	-
	=(011):(12	,					_	26	26	Married Street,
	=(121):(11	,					dergree war.	37	25	
, -	=(011):(11	,	63	43 —	63	55	63 49	63	51	2
	=(110):(10)	,		-				74	58	
pq	$=(110):(0\overline{1}$	1) 20	116	4 1	16	19	446 44	116	9	2

	Winkel:	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beob- achtet:	Ber.:	Diff.:
r'o'	$=(\bar{2}01):(\bar{4}$	[44] 3	34024' 34048'	34034	34032'	2'
lo'p	$= (\overline{1}44): (4$	(40) 3	94 52 92 48	92 3	92 6	3
) pr'	= (410): (2	20月) 34	53 8 — 53 24	53 46	53 22	6
r'p	$=(\bar{2}04):(4$	110) 29	126 16 126 52	126 41	126 38	3
~	, , ,	Gesamtzah	l der Messungen:	444.		

Es gibt eine vortreffliche Spaltbarkeit parallel  $r'\{\bar{2}04\}$ .

#### Volum.

Spezifisches Gewicht. Zwei Bestimmungen mittelst der Schwebemethode gaben die folgenden Resultate, für den schwersten Krystall in jedem Falle:

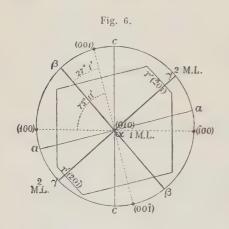
Der angenommene Wert ist also 2,466, für  $20^{0}/4^{0}$ .

Molekular volum. 
$$\frac{M}{d} = \frac{531,36}{2,466} = 215,48.$$

Topische Axenverhältnisse.  $\chi: \psi: \omega = 6,3403:8,4246:4,1727.$ 

## Optische Eigenschaften.

Orientierung des optischen Ellipsoids. Auslöschungsbestimmungen mit drei geschliffenen Schnittplatten parallel der Symmetrieebene ergaben übereinstimmend, daß eine der Auslöschungsrichtungen 27°4′ für



Na-Licht an der vorderen Seite der Normale zu  $e\{004\}$  liegt. Diese Richtung ist die dritte Axe des optischen Ellipsoids und gibt den mittleren Brechungsexponent  $\beta$ .

Die andere Auslöschungsrichtung in der Symmetrieebene ist die zweite Mittellinie und liefert den maximalen Exponent  $\gamma$ , denn das Zeichen der Doppelbrechung ist bei Rubidiummagnesiumchromat negativ. Die erste Mittellinie ist die Symmetrieaxe b, und sie liefert den minimalen Exponent  $\alpha$ . Da der spitze Axenwinkel ac 75°44′ ist, so liegt die dritte Axe

des Ellipsoids ( $\beta$ -Axe der Indicatrix) 44°50' an der vorderen Seite der verticalen Axe c; die zweite Mittellinie ( $\gamma$ -Axe) liegt 48°40' hinter derselben Axe c, und beinahe parallel der Normale zu r' ( $\overline{2}$ 04), und zwar

nur 35' hinter der letzteren. Diese Bezeichnungen lassen sich klar aus Fig. 6 ersehen.

Brechungsexponenten. Vier zufriedenstellende 600-Prismen sind geschiffen worden, um wie gewöhnlich zwei Exponenten in jedem Falle zu liefern. Zwei andere geschliffene Prismen zeigten Trübungen und wurden daher nicht benutzt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle gegeben.

#### Brechungsexponenten des chromsauren Rubidiummagnesiums.

Expo- lent:	Schwingungs- richtung:	Licht:	Prisma 1:	Prisma 2:	Prisma 3:	Prisma 4:	Mittel:
	Parallel der	( Li	1,6105		1,6106	4,6403	1,6105
	Symmetrieaxe	C	1,6119		1,6121	1,6114	1,6118
α	b	\ Na	1,6220		1,6217	1,6214	1,6217
	(erste Mittel-	Tl	1,6340		1,6347	1,6339	1,6342
	linie).	Cd	1,6427		1,6429	1,6423	1,6426
	( 35' von	( Li	1,6209	1,6208		1,6207	1,6208
	$r'\{\overline{2}04\}$ in der	C	1,6223	4,6219		1,6224	1,6221
B	$\begin{cases} 35' \text{ von} \\ r'\{\overline{2}04\} \text{ in der} \\ \text{Symmetrie-} \end{cases}$	$\begin{cases} Na \end{cases}$	1,6336	1,6326		1,6328	1,6330
	ebene	Tl	1,6471	1,6466		1,6462	1,6466
	abweichend.	Cd	4,6563	1,6560		1,6559	1,6561
	(Beinahe senk-	i Li		1,6307	1,6318		1,6310
	Beinahe senk-recht $r'\{\overline{2}01\}$	C		1,6323	1,6329		1,6326
2 {	in der Symm	Na		1,6430	1,6439		1,6435
	ebene und   der			1,6575	1,6578		1,6577
	zweiten ML.			1,6671	1,6672		1,6672

Der Mittelindex aller drei Exponenten für Na-Licht ist 1,6327.

Der mittlere Brechungsexponent  $\beta$ , auf das Vacuum corrigiert, ist für irgend eine Wellenlänge à innerhalb der Sichtbarkeitsgrenzen durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$\beta = 4,5917 + \frac{824732}{\lambda^2} + \frac{21730000000000}{\lambda^4} + \cdots$$

Veränderung der Refraction durch Temperaturerhöhung. Bestimmungen bei  $80^{\circ}$  C. zeigten, daß die Brechungsexponenten  $\alpha$ ,  $\beta$ und y sich respective um 0,0019, 0,0024 und 0,0025 vermindern, wenn man die Prismen von der gewöhnlichen Temperatur bis auf 800 er-

Axenverhältnisse des optischen Ellipsoids.  $\alpha:\beta:\gamma=0,9931$ : 1:1,0064.

E n Specifische Refraction  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  für Strahl C: 0,1409 0,1428, 0,1448.

Molekulare Refraction

Optische Axenwinkel. Drei Paare von Schnittplatten sind durch Schleifen hergestellt worden, senkrecht zur ersten und zur zweiten Mittellinie, und  $2H_{\alpha}$  und  $2H_{\alpha}$  sind mit ihnen bestimmt worden, indem die Platte bei jedem Falle in Monobromonaphthalin eingetaucht wurde. Der scheinbare Axenwinkel im Luft 2E ist zu groß um meßbar zu sein, und in der Tat ist der wahre Axenwinkel selbst beinahe 90°, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der  $\beta$ -Exponent beinahe das genaue Mittel von  $\alpha$  und  $\gamma$  ist. Die folgenden sind die Resultate.

Optischer Axenwinkel des chromsauren Rubidiummagnesiums.

Licht:	Platte:	Beobachtet $_{2}H_{a}$	Platte: .	Beobachtet $_{2}H_{o}$	Berechnet ${f 2}V_a$	Mittel 2 Va
ſ	4	86015'	1 a	89017'	88026' )	
$Li$ $\langle$	2	86 23	<b>2</b> a	89 18	88 29	88027
(	3	86 12	3a	89 45	88 25	
ſ	4	85 58	1 a	89 37	88 6	
$C = \{$	2	86 2	2a	89 44	88 5	88 4
(	3	85 40	3a	89 30	88 0	
ĺ	1	84 35	1 a	91 11	86 34	
Na	2 3	84 35	<b>2</b> a	94 46	86 32	86 32
(	3 .	84 28	3a	94 44	86 34	
ſ	4	82 48	1 a	93 37	84 26 )	
$Tl$ $\left\{ \right.$	2	82 53	<b>2</b> a	93 24	84 36	84 34
Į	3	82 47	3a	93 23	84 31	
(	4	81 47	1 a	95 4	83 12 )	
$Cd$ $\left\{ \right.$	2	84 50	2a	94 50	83 18	83 45
1	3	81 46	3a	94 51	83 46	

Dispersion der Mittellinien. Gekreuzte Dispersion der zweiten Mittellinie (welche in der Symmetrieebene liegt) liegt bei diesem Salze vor. Die erste Mittellinie ist die unbewegliche Symmetrieaxe b. Messungen der Stellungen der optischen Axen sind ausgeführt worden, wie sie in Acetylentetrabromid gesehen wurden; weil der Brechungsexponent dieser Flüssig-

keit für Na-Licht (1,638) beinahe derselbe wie der Mittelexponent der Krystalle (1,633) ist.

Aus den Resultaten ist die Bewegung der zweiten Mittellinie berechnet worden. Die Dispersion der optischen Axen zwischen C- und Tl-Licht wurde 3016' gefunden, und, da 43016' der halbe mittlere Winkel der optischen Axen ist, wird die Dispersion heta der zweiten Mittellinie in der Symmetrieebene durch die Gleichung cot  $\theta = \sin 43^{\circ}16'$ , cot  $3^{\circ}16'$  geliefert, aus welcher  $\theta = 4046'$ . Die Richtung der Bewegung ist eine solche, daß die zweite Mittellinie für rotes C-Licht um 4°46' näher an der Axe a als für grünes Tl-Licht ist, und um denselben Betrag näher an der verticalen Axe c für grünes Tl-Licht als für rotes C-Licht.

Diese verhältnismäßig große Dispersion der zwei Hauptaxen des optischen Ellipsoids, welche in der Symmetrieebene liegen, erklärt die helle Farbe, welche eine Schnittplatte parallel der Symmetrieebene im Stauroskop zeigt, wenn man sie auf Auslöschung einstellt. Bei diesem Salz ist es also absolut notwendig, bei den stauroskopischen Messungen monochromatisches Licht zu verwenden.

## Cäsiummagnesiumchromat, $Cs_2Mg(CrO_4)_2$ . $6H_2O$ .

Eine Magnesiumbestimmung mit 4,0697 g der Krystalle gab 0,2033 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 4,410/0 Mg. Berechnet 3,86.

#### Goniometrie.

Krystallsystem: Monoklin. Classe: Holoëdrisch-prismatisch.

Habitus: Kurz prismatisch, oder tafelförmig nach  $c\{004\}$ .

Farbe: Hellgelb.

Axenverhältnisse: a:b:c=0.7434:4:0.4888. Werte von Barker: 0.7420:1:0.4886.

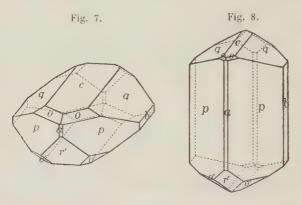
Axenwinkel:  $\beta = 406^{\circ}4'$ . Wert von Barker:  $406^{\circ}7'$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r'\{\overline{2}01\}, o\{111\}, o'\{\overline{1}11\}.$ 

Krystallwinkel: Die Resultate der Messungen mit zwölf der vollkommensten Krystalle aus mehreren Krystallisationen sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Die Krystalle dieses Salzes sind meistens vortrefflich ausgebildet, und in der Tat waren die in den Messungen gebrauchten Individuen sehr zufriedenstellend; beinahe alle zeigten die sämtlichen in der obigen Liste gegebenen Formen. Die b-Flächen waren klein aber gut, und die c-Flächen häufig etwas groß, aber in der Regel nicht so breit wie bei dem Rubidiumsalze. Diese e-Flächen, sowie auch die p-Flächen, waren öfters parallel

der Kanten eq und respectiv bp gestreift, aber mehrere der in den Messungen angewandten Krystalle waren ganz frei von dieser Unvollkommenheit, und das Phänomen hatte gar keinen Einfluß auf die Winkeltabelle. Die q-Flächen waren immer vortrefflich und häufig groß, aber zwei der vier Flächen waren bisweilen abwesend. Die r'-Flächen waren gut, und öfters mehr entwickelt als bei den beiden anderen Salzen. Die Hemipyramide o und o' waren gewöhnlich von gut spiegelnden Flächen repräsentiert. Die Flächen des Orthopinakoids  $a\{100\}$  wurden beobachtet, aber sie waren immer sehr schmal und die Signalbilder unbefriedigend, obgleich sie hinreichend waren um die Identität der Flächen zu sichern. Zwei typische Krystalle sind in Figg. 7 und 8 dargestellt.



Morphologische Winkel des chromsauren Cäsiummagnesiums.

		Winkel: Zahl d Messung	er Grenzen:	Mittel beobachtet:	Ber.:	Diff.:
ı	(ac	=(100):(001) —	WESTAMA		73056'	man magain
	as	=(400):(404)	Minimum		45 47	
	SC	=(101):(001)			28 9	
	cr'	$=(001):(\overline{2}01)$ 17	63040'— 63037'	$63^{\circ}25'$	63 20	5'
1	cs'	$=(001):(\overline{1}01)$ —	_	-	37 43	
Ì	s'r'	$=(\bar{1}01):(\bar{2}01)$	•••		25 37	_
	$r'\alpha$	$=(\bar{2}01):(\bar{1}00)$	_		42 44	
	r'c	=(201):(001) 17	116 23 —116 50	116 29	116 40	1.4
	(ap	= (100): (110)		processor to	35 30	
	pp'	= (110): (120) -		Photos and the same of the sam	19 28	_
	p'b	= (420) : (040)	_	e	35 <b>2</b>	
<	pp'''	' = (440) : (430) -	_		29 27	
	$p^{\prime\prime\prime}b$	= (430) : (010) -	_		25 3	
	pb	=(110):(010) 48	54 24 — 54 37	54 30	*	
	pp	$= (110): (1\overline{4}0) 28$	70 48 — 71 6	74 0	74 0	0

	Winkel: Zahl Messur	der Grenzen:	Mittel beobachte	Ber.:	Diff.:
(cq)	= (001): (011) 39	24°50′— 25°		25°40′	4'
$\begin{cases} qb \end{cases}$	=(011):(010) 38	64 40 — 65		*	_
	, , , ,				
(ao	= (100) : (111) - (111)	0.0 0.0		48 51	
oq	=(444):(044) 3	26 27 — 26	43 26 37	26 39	2
$\begin{cases} aq \end{cases}$	= (100) : (011) - (011)	,	-	75 30	
qo'	$= (011) : (\overline{1}11) -	•		34 10	
(o'a	$= (\overline{1}11) : (\overline{1}00) -$	anamun ,	_	70 20	-
( co	= (001): (111) 1		33 47	33 44	6
op	= (111) : (110) -			43 18	
cp	=(001):(110) 47	76 50 — 77	7 76 59	*	Married
po'	$= (110) : (11\overline{1}) 21$	58 50 — 59	11 58 58	59 4	6
o'c	$=(11\overline{1}):(00\overline{1})$ 22	43 50 — 44	9 44 2	43 57	5
pc	$= (110) : (00\overline{1}) 47$	102 50 103	11 103 0	103 4	1
(bn	= (010): (121)	_	ijih kesilibahan	54 59	Minimistry and
no	= (121): (111) -			15 42	America
$\begin{cases} bo \end{cases}$	= (010): (111) 1	Seconditioner	70 43	70 41	2
os	= (444) : (404) -	-		19 19	
`					
(bo'	$= (010) : (\overline{1}11) 17$	65 27 — 65	56 65 33	65 34	1
o's'	$=(\overline{1}11):(\overline{1}01)$			24 26	to-speed
(0'0'	$= (\overline{1}111) : (\overline{1}\overline{1}1)  9$	48 49 49	4 48 58	48 52	6
, sq	<b>=</b> (101): (011) <b>-</b>	**************************************	·	37 3	
qp	$=(011):(\overline{1}10)$ 35	87 23 — 87	45 87 33	87 32	4
ps	$=(\overline{1}10):(\overline{1}0\overline{1})$		_	55 25	-
pq	$=(\overline{1}10):(0\overline{1}\overline{1})$ 35	92 15 — 92	37 92 27	92 28	1
(s'q	$= (\overline{1}01) : (011) -$	_		44 17	
qn	= (011):(121)			26 9	_
np	=(121):(110)			37 3	
$\begin{cases} qp \end{cases}$	$=(011):(110)^{\circ}30$	63 6 — 63	20 63 44	63 42	2
ps'	$=(110):(10\overline{1})$	_		72 31	
pq	$=(110):(0\overline{11})$ 33	116 41116	55 116 47	116 48	4
(r'0'	$= (\overline{2}01) : (\overline{1}11) 15$	34 33 34	59 34 50	34 49	4
o'p	$= (\overline{1}11) : (110) 25$		5 94 55	94 54	4
pr'	$= (110) : (20\overline{1}) 28$	53 2 - 53	20 53 9	53 17	8
$\binom{p}{r'p}$	$= (\bar{2}01) : (110) 28$	126 40 — 126		126 43	8
( ) ]	, , , ,	ntzahl der Messur			
	Goban			1501)	

Spaltbarkeit. Die Spaltungsrichtung ist parallel  $r'\{\overline{2}04\}$ , wie gewöhnlich für diese isomorphe Reihe.

#### Volum.

Specifisches Gewicht. Drei Bestimmungen mit der Hilfe der Schwebemethode gaben die folgenden Resultate für den schwersten Krystall in jedem Falle:

				Für 200/40
I.	Für	490,	$6/4^{\circ} \dots 2,7466$	2,7465
II.	Für	180,	$8/4^{\circ} \dots 2,7454$	2,7454
III.	Für	190,	$6/4^{\circ} \dots 2,7466$	2,7465

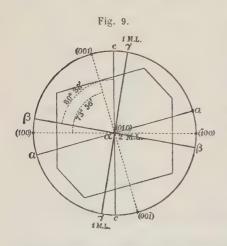
Der angenommene Wert für 200/40 ist folglich 2,747.

Molekularvolum. 
$$\frac{M}{d} = \frac{625,28}{2,747} = 227,62.$$

Topische Axenverhältnisse.  $\chi:\psi:\omega=6,4444:8,6748:4,2388.$ 

#### Optische Eigenschaften.

Auslöschungsbestimmungen mit zwei Schnittplatten parallel der Symmetrieebene  $b\{040\}$  ergaben, daß eine der Auslöschungsrichtungen in dieser Ebene für Na-Licht  $25^{\circ}26'$  hinter der Normalen zu  $c\{004\}$  liegt, und  $9^{\circ}22'$  hinter der verticalen Axe c (der spitze Axenwinkel ac ist  $73^{\circ}56'$ ).



Diese Richtung ist die erste Mittellinie, und die Schwingungsrichtung für den  $\gamma$ -Index. Die andere senkrechte Auslöschungsrichtung in der Symmetrieebene liegt  $25^{\circ}26'$  oberhalb der Axe a, und  $9^{\circ}22'$  über der Normalen zu a {100}, und  $80^{\circ}38'$  an der vorderen Seite der verticalen Axe c. Diese Hauptaxe des optischen Ellipsoids ist die Normale zur optischen Axenebene und die Schwingungsrichtung für den Index  $\beta$ . Die Symmetrieaxe b ist die zweite Mittellinie, und die Schwingungsrichtung für den Brechungsexponent  $\alpha$ . Diese

Orientierungen der Axen des optischen Ellipsoids gehen klar aus Fig. 9 hervor. Die Ebene der optischen Axe steht also senkrecht zur Symmetrieebene. Das Zeichen der Doppelbrechung ist positiv.

Brechungsexponenten. Sechs vortreffliche 60°-Prismen sind geschliffen worden, und zwar so, daß jedes Prisma zwei Exponenten direkt lieferte. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle gegeben.

Brechungsexponenten des chromsauren Cäsiummagnesiums.

Inde	x: Schwingungs- richtung:	Licht:	Prismen 4 und 2:	Prismen 3 und 4:	Prismen 5 und 6:	Mittel- index:
	Parallel der	( Li		1,6258 7	1,6261-52	1,6257
	Symmetrieaxe	C		1,6270-3	1,6275—64	1,6271
$\alpha$	b,	$\begin{cases} Na \end{cases}$		1,6367—71	1,6373—65	1,6369
	zweite	Tl		1,6493 4	1,6495—88	1,6493
	Mittellinie.	Cd		1,6578 9	1,6581—73	1,6578
β	9022' von der Normale zum Orthopinakoid a{100}.	C Na	1,6312— 3 1,6324— 7 1,6429— 6 1,6554— 5 1,6641— 2		4,6311-04 4,6325-18 4,6426-19 4,6552-46 4,6642-33	1,6310 1,6324 1,6425 1,6552 1,6640
γ	Parallel der ersten Mittellinie, 9022' hinter der Verticalaxe c.	$ \left\{ \begin{array}{c} Li \\ C \\ Na \\ Tl \\ Cd \end{array} \right.$	1,6425— 6 1,6437—41 1,6549—50 1,6684— 8 1,6780— 3	1,6420— 6 4,6435— 8 4,6544— 5 4,6682—77 4,6780—70		1,6424 1,6438 1,6547 1,6683 1,6778

Der Mittelindex aller drei Exponenten für Na-Licht ist 1,6447.

Der mittlere Brechungsexponent  $\beta$ , auf das Vacuum corrigiert (Correction +0,0004) ist für irgend eine Wellenlänge  $\lambda$  durch die folgende Formel ausgedrückt, mit Genauigkeit für die Gegend von C- bis zu Tl-Licht und approximativ außerhalb jener Grenzen:

$$\beta = 4,6051 + \frac{694806}{\lambda^2} + \frac{244360600000000}{\lambda^4} + \cdots$$

Veränderung der Refraction durch Temperaturerhöhung. Bestimmungen bei 80° C. deuteten an, daß die Brechungsexponenten um 0,0026 vermindert werden, wenn man die Temperatur des Prismas von der gewöhnlichen bis auf 800 erhöht.

Axenverhältnisse des optischen Ellipsoids.  $\alpha:\beta:\gamma=0,9966$ : 1:1,0074.

Specifische Refraction  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  für Strahl  $C:0,1\overset{\circ}{2}90~0,1\overset{\circ}{2}99~0,1\overset{\circ}{3}72$ Molekulare Refraction

Lorenz:  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$  » » 80,686 81,234 85,801

 $n^2 + 2 \quad a$ Gladstone:  $(n-1) \cdot \frac{M}{d} \quad a \quad a \quad 442,74,143,95,146,54$ 

Optischer Axenwinkel. Drei vortreffliche Paare von Schnittplatten, senkrecht zur ersten und zur zweiten Mittellinie, sind geschliffen worden und es wurden damit sehr scharfe Interferenzbilder erhalten. Monobromonaphthalin ist zu den Messungen von  $2H_{\alpha}$  und  $2H_{\alpha}$  gebraucht worden. Eine vierte sehr große Platte senkrecht zur ersten Mittellinie ist auch geschliffen worden, mit natürlichen Flächen am Rand zur Feststellung der Orientierung.

## Scheinbarer Winkel der optischen Axen des chromsauren Cäsiummagnesiums.

Licht:	Platte 1:	Platte 2:	Platte 3:	Platte 4:	Mittel $2E$ :
Li	1310 3'	1310 7	4340 0'	1310 0'	1310 3'
C	132 4	131 34	131 35	131 36	131 27
Na	133 19	133 1	132 44	132 39	132 55
Tl	133 39	135 27	133 3	133 17	133 22

Die Werte für den Winkel in Cadmiumlicht waren nicht hinreichend zuverlässig, weil der Winkel so groß war, daß er an der Grenze der Sichtbarkeit lag und das Licht wegen der Absorption meist etwas schwach war.

## Wahrer optischer Axenwinkel des chromsauren Cäsiummagnesiums.

Licht:	Platte:	Beobachtet $_{2}H_{a}$ :	Platte:	Beobachtet $_{2}H_{o}$ :	Berechnet $_{2}V_{a}$ :	Mittel $_{2}V_{a}$ :
	1.1	67010'	4a	113029'	66058'	
Li	2	66 59	<b>2</b> a	113 32	66 50	670 9'
	3	66 41	3a	440 44	67 40	
	(1	67 6	1 a	113 30	66 55	
C	2	66 54	2a	113 34	66 46	67 7
	3	66 40	3a	110 12	67 39	
	(1)	66 59	1 a	113 35	66 49	
Na	2	66 48	2a	113 34	66 42	67 3
	3	66 39	3a	110 13	67 38	
	( 1	66 33	1 a	114 1	66 23	
Tl	{ 2	66 47	2a	113 58	66 12	66 33
	( 3	66 12	3a	444 3	67 3	
	[ 1	65 54	1 a	114 28	65 46	
Cd	2	65 52	2a	114 35	65 44	65 57
	3	65 40	3a	112 1	66 22	

Dispersion der Mittellinien. Es zeigte sich klar während der Messungen von  $2H_a$  und  $2H_o$  in Bromonaphthalin, daß beträchtliche horizontale Dispersion der ersten Mittellinie vorhanden war; denn man mußte die Schnittplatte etwas umdrehen, parallel der vertical angeordneten Symmetrieehene, um die optische Axenebene für die successiven Spectralfarben genau

zum horizontalen Faden zu justieren. In der Tat, wenn die Justierungsbewegungen der größeren Axenwinkelapparate von Fuess geteilte Silberbögen trüge - in ähnlicher Weise, wie im Falle des Justierapparates an des Verfassers Schleif- und Schneidgoniometer - könnte man die horizontale Dispersion durch Umdrehung in der Symmetrieebene direct bestimmen. Die Methode, welche aber wirklich angewandt worden ist, war die folgende. Die Schnittplatte Nr. 4 - deren Orientierung durch ihre natürlichen Krystallflächen genau bekannt war - wurde so angeordnet, daß die Ebene der optischen Axen vertical und die Polarisationsebenen der Nicolprismen vertical und horizontal waren. Die Platte wurde zunächst justiert, mit Hilfe eines der Justierungsegmente, bis eine der optischen Axen mit den horizontalen Faden zusammenfiel, wenn man sie erstens in Bromonaphthalin und zweitens in Acetylentetrabromid ansah. Alsdann brachte man sie für rotes C-Licht genau zum verticalen Faden, und nachher, durch Umdrehung des Goniometerkreises, für grünes Cadmiumlicht. Die Ablesungen des Kreises für jede der zwei Stellungen und für jede Flüssigkeit wurden vorgenommen, und die Differenz für die zwei Wellenlängen gab die scheinbare Dispersion jener optischen Axe in der angewandten Flüssigkeit. Bromonaphthalin besitzt einen etwas höheren Brechungsexponent (4,6657 für Na-Licht) und Acetylentetrabromid einen etwas niedrigeren (1,6380), als der Mittelexponent des Krystalls (4,6447); also war der Mittelwert der Resultate für die zwei Flüssigkeiten als der wahre Wert der Dispersion anzunehmen. In der Tat war er 3044' in Acetylentetrabromid und 3040' in Bromonaphthalin, sodaß man 3042' als der richtige Wert für jene Axe annehmen kann. Ähnliche Operationen mit der anderen optischen Axe gaben ein identisches Resultat.

Die Richtung ist eine solche, daß die erste Mittellinie für grünes Cd-Licht näher an der verticalen Axe e liegt als für rotes Li-Licht. Da der halbe optische Axenwinkel für Na-Licht 33032' ist, so wird die Dispersion  $\theta$  der Mittellinie durch die Formel gegeben:  $\cot \theta = \sin (90^{\circ} -$ 33°32'). cot 3°42', aus welcher man findet  $\theta = 3°50'$ .

Also ist die erste Mittellinie so in der Symmetrieebene dispergiert, daß sie für grünes Cd-Licht um 3050' näher an der verticalen Axe c liegt, als für rotes Li-Licht. Ein damit identisches Resultat ist erhalten worden, indem man die Stellung der Axen für Na-Licht bestimmt hat, und alsdann die Differenz in der Stellung für Li-Licht an der einen Seite und für Cd-Licht an der anderen Seite berechnet hat. Die Summe der beiden Resultate war 3050'.

Wirkung einer Temperaturerhöhung auf den optischen Axenwinkel. Eine der Schnittplatten senkrecht zur ersten Mittellinie wurde bis 70° C. erhitzt, im Erhitzungsapparat des größeren Fuess'schen Axenwinkelapparats.

Der optische Axenwinkel verminderte sich nach und nach bei Temperaturerhöhung, bis bei 70° (constant und sehr vorsichtig corrigiert für Wärmeleitung des besonderen hölzernen Krystallhalters) der scheinbare Winkel in Luft, 2E, 130°3′ war. Bei 44°, im Anfang des Versuchs, war der Winkel 132°27′ unter denselben sonstigen Bedingungen. Also gibt es eine Verminderung von 2°24′ zwischen 44° und 70° C., oder 2½ Grad für 60 Grad Temperaturerhöhung.

## Vergleichung und Erörterung der Resultate.

#### Morphologie.

Habitus. Die Rubidium- und Gäsiummagnesium-Doppelchromate zeigen, was den Habitus betrifft, dieselben allgemeinen Beziehungen, wie die analogen Doppelsulfate und Doppelselenate. Das heißt, eine Verminderung der relativen Entwickelung der Basis c {004} und eine entsprechende Zunahme der Wichtigkeit des Klinodomalprismas q {014}, wenn man von dem Rubidiumsalze zu dem Cäsiumsalze übergeht. Das Ammoniumsalz zeigt beinahe jede Varietät von Habitus, welche je in der ganzen isomorphen Reihe beobachtet worden ist, wie im Falle der anderen Ammonium enthaltenden Doppelsulfate und Doppelselenate.

Axenverhältnisse. Diese sind im Nachstehenden verglichen.

Die Axenverhältnisse des Ammoniumsalzes sind sehr nahe an denjenigen für das Rubidiumsalz, und zwischen den letzteren Werten und denjenigen für das Cäsiumsalz. Die Beziehungen der Axenverhältnisse der Rubidium- und Cäsiumsalze sind ähnlich denjenigen für die sämtlichen Gruppen der Reihe (eine Gruppe enthaltend dasselbe M-Metall); das heißt, die Verhältnisse vermindern sich, wenn man von dem Rubidiumsalz zu dem Cäsiumsalz übergeht.

Monokliner Axenwinkel. Die Werte von  $\beta$  sind folgende:

 $NH_4$ -Mg-Chromat 4 06° 7′ Rb-Mg » 4 04 49 Cs-Mg » 4 06 4

Die Axenwinkel des Ammonium- und des Cäsiumsalzes sind beinahe identisch, eine Tatsache, welche ebenso gilt für die sämtlichen Gruppen der Reihe, welche noch untersucht worden sind. Der Axenwinkel nimmt um 75' zu, wenn Rubidium durch Cäsium ersetzt wird, und diese Tatsache stimmt auch mit der Erfahrung bei allen anderen Gruppen der isomorphen Reihe; denn eine Zunahme um etwas mehr als ein Grad ist allgemein gefunden worden.

# Vergleichung der morphologischen Winkel.

Winkel:	$NH_4$ - $Mg$ -Chromat:	<i>Rb-Mg-</i> Chromat:	Cs-Mg- Chromat:	Diff. zwischen Rb-u. Cs-Salze:
ac = (100):(001)	73053'	75044'	73056'	— 75'
as = (100):(101)	45 51	46 40	45 47	53
se = (101):(001)	28 2	28 34	28 9	22
$cr' = (001) : (\overline{2}01)$	63 11	62 24	63 20	+ 56
$cs' = (001) : (\overline{1}01)$	37 33	37 24	37 43	+ 22
$s'r' = (\overline{1}01) : (\overline{2}01)$	25 38	25 3	25 37	+ 34
$r'a = (\overline{2}01) : (\overline{1}01)$	42 56	42 25	42 44	+19
(ap = (100): (110)	35 50	36 4	35 30	34
pp' = (110) : (120)	19 28	19 28	19 28	0
p'b = (120): (010)	34 42	34 28	35 2	+ 34
pb = (110) : (010)	54 10	53 56	54 30	+ 34
(cq = (001) : (011)	25 19	25 35	25 10	25
qb = (011):(010)	64 41	64 25	64 50	<b>+- 25</b>
$(\bar{a}o = (100): (111)$	48 57	49 47	48 51	<b>—</b> 56
oq = (111):(011)	26 34	26 53	26 39	14
aq = (100):(011)	75 28	76 40	75 30	<del> 70</del> .
$qo' = (011) : (\overline{1}11)$	33 57	33 46	34 10	+ 24
$o'a = (\overline{1}11) : (\overline{1}00)$	70 35	69 34	70 20	+46
(co = (001): (111)	33 40	34 15	33 41	34
op = (111): (110)	43 20	43 49	43 18	- 31
$\{cp = (001) : (110)$	77 0	78 4	76 59	<u> </u>
$po' = (110) : (11\overline{1})$	59 6	58 12	59 4	+ 52
$o'c = (11\overline{1}):(00\overline{1})$	43 54	43 44	43 57	+ 13
(bo = (010):(111)	70 32	70 11	70 41	+ 30
os = (111):(101)	19 28	19 49	19 19	30
$(bo' = (010) : (\overline{1}11)$	65 22	65 25	65 34	+ 9
$ \left\{ o's' = (\overline{1}111) : (\overline{1}01) \right. $	24 38	24 35	24 26	— 9
(sq = (101):(014)	37 4	37 35	37 3	<b>—</b> 32
$qp = (011) : (\overline{1}10)$	87 19	86 7	87 32	+ 85
$ps = (\overline{1}10) : (\overline{1}0\overline{1})$	55 37	56 18	55 25	<b></b> 53
$(s'q = (\overline{1}01) : (011)$	44 13	44 11	44 17	+ 6
qp = (011) : (110)	63 4	63 51	63 12	<del> 39</del>
$ps' = (110) : (10\overline{1})$	72 46	74 58	72 34	+ 33
$(r'o' = (\overline{2}04) : (\overline{1}44)$	34 57	34 32	34 49	+ 17
$o'p = (\overline{1}11) : (110)$	91 28	92 6	94 54	12
$pr' = (110) : (20\overline{1})$	<b>5</b> 3 35	53 22	53 17	- 5

Die Krystallwinkel. Die folgenden Schlußfolgerungen sind aus der vorstehenden Vergleichungstabelle der Krystallwinkel abzuleiten.

Die Differenzen zwischen den Winkeln des Rubidium- und des Cäsiumsalzes sind ähnlich in Zeichen und Ordnung denjenigen zwischen dem Rubidium- und dem Cäsiumsalze von jeder der sämtlichen Gruppen der Doppelsulfate und Doppelselenate der Reihe  $R_2M\binom{S}{Se}O_4$ 2.  $6H_2O$ , welche von Tutton früher untersucht worden sind. Zum Beispiel, wenn man die letzte Colonne der Tabelle, welche diese Differenzen für die Magnesiumgruppe der Doppelchromate zeigt, mit der Differenzcolonne der Winkeltabellen der Mangan- und Cadmiumgruppen der Doppelsulfate (diese Zeitschr. 21, 527 und 562) vergleicht - welche Gruppen besonders vergleichbar sind, weil ihre Kaliumsalze auch noch nicht dargestellt worden sind - findet man, daß die Zeichen (welche die Richtungen der Veränderungen andeuten, im Sinne + = Winkelzunahme und - = Winkelverminderung) dieselben sind, und die wirklichen Beträge der Veränderungen sehr ähnlich sind. Dieselbe Tatsache zeigt sich auch, wenn man irgend eine andere Gruppe der Doppelsulfate (l. c.) oder der Doppelselenate (diese Zeitschr. 33, 4 und 35, 529) betrachtet.

Also gibt es keinen Zweifel, daß, wenn man nur das Kaliumsalz dieser Magnesiumchromatgruppe darstellen könnte, die drei R-Salze der Gruppe, das Kaliumsalz, das Rubidiumsalz und das Cäsiumsalz, eine eutropische Reihe bilden würden, welche das Fortschreiten nach dem Atomgewichte des Alkali-R-Metalls zeigen würde, wie für sämtliche Gruppen der ganzen isomorphen Reihe als eine allgemeine Eigenschaft gefunden worden ist.

Die Winkel des Ammoniumsalzes sind so ähnlich denjenigen der zwei anderen Salze, daß man ohne alles Bedenken Ammoniummagnesiumchromat zur fraglichen isomorphen Reihe stellen kann. Bei der großen Majorität der Winkel sind sie sehr dicht an denjenigen des Cäsiumsalzes. Eine specielle Durchsicht der Tabelle lehrt, daß von 35 der verglichenen Winkel 27 näher (in der Regel sehr nahe) dem entsprechenden Winkel des Cäsiumsalzes stehen, und nur 8 näher an denjenigen des Rubidiumsalzes sind. In 19 Fällen liegt der Wert für das Ammoniumsalz zwischen den Werten für das Rubidium- und Cäsiumsalz, in 13 Fällen liegt er jenseits derjenigen des Cäsiumsalzes, und in 3 Fällen ist er unterhalb desjenigen des Rubidiumsalzes.

Also ist das Ammoniumsalz in der Symmetrie mit der isomorphen Reihe übereinstimmend; es zeigt aber gar kein Fortschreiten, welches es zu einer Stellung in der eutropischen, Rubidium und Cäsium enthaltenden Reihe berechtigt.

Es dürfte interessant sein, den Einfluß der Ersetzung des Schwefels durch Selen und Chrom zu studieren. Eine Vergleichung der respectiven analogen Winkel von Rubidiummagnesiumsulfat, Rubidiummagnesiumselenat und Rubidiummagnesiumchromat, sowie von den entsprechenden Cäsiumsalzen, ist deshalb gemacht worden. Es ist aber kein Fortschreiten nach den Atomgewichten des Schwefels, des Chroms und des Selens (31,82, 51,6 und 78,6) zu finden. Die Mehrzahl der Winkel des Chromats liegen jenseits derjenigen des Selenats, und sehr wenige liegen zwischen denjenigen von Sulfat und Selenat. Also ist es klar, daß das Chrom nicht der eutropischen, Schwefel und Selen enthaltenden Reihe angehört. Denn das Chrom gehört der geraden Reihe der sechsten Gruppe von Mendelejeff an, während der Schwefel und das Selen der ungeraden Reihe angehört.

#### Volum.

Die Volumconstanten sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Salz:	Spec. Gewicht bei 200/40:	MolVol.:	Topische	Axenverhä $\psi$	ltnisse: ω
NH <sub>4</sub> -Mg-Chro	mat 1,832	216,92	6,3754	8,4811	4,1761
Rb-Mg- »	2,466	215,48	6,3403	8,4246	4,1727
Cs-Mg- »	2,747	227,62	6,4441	8,6748	4,2388

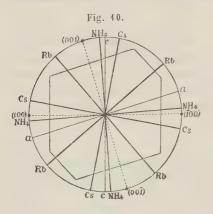
Danach sind die Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse des Ammoniumsalzes beinahe identisch mit denjenigen des Rubidiumsalzes, und zwar liegen sie zwischen denjenigen für das Rubidium- und das Cäsiumsalz.

Die Zunahme des Molekularvolums bei der Ersetzung des Rubidiums durch Cäsium beträgt 12,14 Einheiten, d. h. liegt sehr nahe an der durchschnittlichen Zunahme, 12,7 Einheiten, für die Sulfat- und Selenatgruppe.

Die Ausdehnung der Structur, welche von der Zunahme der molekularen Entfernungen (topischen Axen) angedeutet wird, wenn Rubidium im Rb-Mg-Chromat von Cäsium ersetzt wird, ist von derselben Ordnung wie diejenige, welche bei jener Sulfat- und Selenatgruppe beobachtet wird.

### Optische Eigenschaften.

Orientierung der optischen Ellipsoide. Es ist allgemein für die ganze isomorphe Reihe gezeigt worden, daß das optische Ellipsoid sich um die Symmetrieaxe b dreht, wenn die Alkalibase vertauscht wird. Diese Drehung erfolgt in den Fällen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen nach der Ordnung der Atomgewichte der Metalle. Bei dieser Doppelchromatgruppe ist es interessant zu beobachten, daß die Ordnung der Auslöschungsrichtungen in der Symmetrieebene der Rubidium- und Cäsiumsalze dieselbe ist, wie bei den sämtlichen Gruppen der Doppelsulfate und Doppelselenate. Die Ordnung ist immer: Ammoniumsalz, Kaliumsalz, Rubidiumsalz, Cäsiumsalz. Eine Axe des Ellipsoids des Ammoniumsalzes wird immer dicht an der verticalen Axe c gefunden, dann folgt eine Axe des Kaliumsalzes mit einer etwas größeren Neigung der Axe c, an der vorderen



Seite; und nachher folgen aufeinander die Axen der Rubidium- und Cäsiumsalze mit größerer und noch größerer Neigung der Axe c. Dieses ist auch der Fall bei der vorliegenden Magnesiumchromatgruppe, wie aus der folgenden Tabelle, welche die Auslöschungswinkel gegen die Axe c (an der vorderen Seite der Axe) gibt, und auch aus Fig. 40, welche die Auslöschungsrichtungen in der Symmetrieebene aller drei Salze zeigt, klar ersichtlich ist.

Neigung der Auslöschungsrichtung gegen die verticale Axe c.

$NH_4$ - $Mg$ -	30	27'	
Rb-Mg-	»	41	50
Cs-Mg-	>	80	38

Die in Frage kommende Axe des Ellipsoids ist in den Fällen der Sulfate und Selenate immer die  $\alpha$ -Axe, und die optische Axenebene ist immer die Symmetrieebene. Die Chromate aber zeigen ihre Individualität durch die Tatsache, daß die in Frage kommende Axe des Ellipsoids bei den Rubidium- und Cäsiumsalzen die  $\beta$ -Axe ist, und die  $\gamma$ -Axe im Falle des Ammoniumsalzes. Auch bei den Rubidium- und Cäsiumsalzen ist die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene; bei dem Ammoniumsalze ist sie auch so für rotes Licht, während mit gekreuzter Axenebenen-Dispersion die optische Axenebene nach der Symmetrieebene übergeht, bei Wellenlänge  $0,000\,664$  mm im Hellrot, für Orange, Gelb, Grün und Grünlichblau, nach welchem vollkommene Absorption eintritt.

Brechungsexponenten. Diese werden in der folgenden Tabelle verglichen.

Index:	Licht:	$NN_4$ - $Mg$ -Chromat:	Rb-Mg-Chromat:	Cs-Mg-Chromat:
(	Li	1,6248	1,6105	1,6257
	C	1,6265	1,6118	1,6271
α {	Na	1,6363	1,6217	1,6369
	Tl	1,6489	1,6342	1,6493
	Cd	1,6571	1.6426	1 6578

Index:	Licht:	HH <sub>4</sub> -Mg-Chromat:	Rb-Mg-Chromat:	Cs-Mg-Chromat:
(	Li	4,6250	1,6208	1,6310
	C	1,6267	1,6221	1,6324
$\beta$	Na	1,6374	1,6330	1,6425
	Tl	1,6509	1,6466	1,6552
- (	Cd	1,6602	1,6561	1,6640
(	Li	4,6390	1,6310	1,6424
	C	1,6411	1,6326	1,6438
2 {	Na	4,6534	1,6435	1,6547
	Tl	1,6687	1,6577	1,6683
	Cd	1,6799	1,6672	1,6778

Mittlere Brechungsexponenten  $1/3(\alpha + \beta + \gamma)$ , für Na-Licht.

$$NH_4$$
- $Mg$ -Chromat 4,6422   
  $Rb$ - $Mg$ - \* 4,6327   
  $Cs$ - $Mg$ - \* 4,6447

Das Brechungsvermögen der Krystalle dieser Magnesiumchromatgruppe ist sehr hoch, viel höher sogar als dasjenige des schwefelsauren Thallium-Zinks, dessen Mittelindex 4,6064 ist, das Maximum, welches bisher in dieser Reihe beobachtet worden ist. Diese Tatsache wird klar aus der folgenden Vergleichstabelle hervorgehen, in welcher die Mittelexponenten der neun Magnesium enthaltenden Salze gegeben werden.

#### Mittlere Brechungsexponenten der Magnesiumgruppen.

	Chromate:	Sulfate:	Selenate:
$NH_4$ – $Mg$	1,6422	1,4744	4,5444
Rb– $Mg$	1,6327	1,4743	1,5059
Cs-Mg	1,6447	1,4877	1,5198

Es wird hier ebenfalls klar, daß die Chromate, obgleich sie isomorph mit den Sulfaten und Selenaten sind, nicht eutropisch mit jenen Salzen sind.

Die Brechungsexponenten von Rubidium- und Cäsiummagnesiumchromat zeigen das gewöhnliche Fortschreiten mit dem Atomgewichte der Alkalimetalle, wie es für die Reihe gewöhnlich durchgängig gefunden worden ist. Die Krystalle von Ammoniummagnesiumchromat brechen das Licht zu beinahe demselben Betrag wie das Cäsiumsalz; in der Tat ist der Mittelindex ein wenig niedriger als derjenige des letzteren, aber viel höher als der Mittelindex des Rubidiumsalzes. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brechungsexponenten des Ammoniumsalzes sind für das rote Ende des Spectrums beinahe identisch, und zwar genau identisch für hellrotes Licht der Wellenlänge  $0,000\,664$  mm

(zwischen Li- und C-Licht), eine Tatsache, welche die Dispersion der optischen Axen in gekreuzten Axenebenen erklärt. Die Schwingungsrichtungen für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Exponenten vertauschen sich gegenseitig an den zwei Seiten dieser Wellenlänge.

Die Doppelbrechung. Die Differenz zwischen den zwei äußersten Brechungsexponenten  $\alpha$  und  $\gamma$  wird im Nachstehenden für Na-Licht verglichen.

# $\begin{array}{ccc} \textbf{Doppelbrechung} & \textbf{Na}_{\gamma^{--}\alpha}. \\ NH_4\text{-}Mg\text{-}Chromat & 0,0468 \\ Rb\text{-}Mg\text{-} & & 0,0248 \\ Cs\text{-}Mg\text{-} & & 0,0478 \\ \end{array}$

Es gibt also eine Verminderung der Doppelbrechung, wenn man von dem Rubidiumsalze zum Cäsiumsalze übergeht, in Übereinstimmung mit der schon gefundenen Regel für die ganze Reihe, daß bei irgend einer eutropischen Gruppe von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen, in welcher diese drei die vertauschbaren Metalle sind, die Doppelbrechung sich immer mit Erhöhung des Atomgewichts des vertauschbaren Metalls vermindert. Die Doppelbrechung des Ammoniumsalzes ist noch etwas niedriger als diejenige des Cäsiumsalzes, während sie bei den Sulfaten und Selenaten immer eine mittlere Stellung zwischen den Werten für die Rubidium- und Cäsiumsalze einnimmt. Der Betrag der Doppelbrechung, wie die Refraction selbst, ist hoch.

Dispersion. Die Dispersion ist auch viel höher als bei den Sulfatund Selenatgruppen. Die maximale Dispersion für die Magnesiumsulfatgruppe ist 0,0432 zwischen Li- und G-Licht (bei Ammoniummagnesiumsulfat), und in der Magnesiumselenatgruppe 0,0473 (für Ammoniummagnesiumselenat). Die folgenden viel höheren Werte für die Magnesiumchromatgruppe beziehen sich auf einen weniger ausgedehnten Teil des Spectrums, nur von dem roten Li- bis zu dem grünen Cd-Licht, weil Absorption des Blau und Violett in diesen gelben Krystallen erfolgt.

## Dispersion zwischen Li- und Cd-Licht.

	cc	β	γ
$NH_4$ - $Mg$ -Chromat	0,0323	0,0352	0,0409
Rb-Mg- »	0,0321	0,0353	0,0362
Cs-Mg- »	0,0324	0,0330	0,0354

Molekulare Refraction. Im folgenden sind die Werte dieser Constante zusammengestellt, wie sie mit Hilfe von beiden Formeln (von Lorenz und von Gladstone und Dale) berechnet worden sind.

#### Molekulare Refraction für Strahl C.

		Lorenz $\frac{n^2-4}{n^2+2}\cdot \frac{M}{d}$			Gladstone $\frac{n-1}{d}M$			
		cc	β	γ	α	β	γ	
$NH_4$ - $Mg$ - $C$	hromat	76,84	76,86	78,26	135,90	135,94	139,07	
Rb-Mg-	»	74,88	75,90	76,92	131,83	134,05	436,34	
Cs-Mg-	»	80,69	81,23	85,80	142,74	143,95	146,54	

Mittlere molekulare Refraction (Gladstone)  $1/3(\alpha + \beta + \gamma)$  für Strahl C.

$$\begin{array}{ccccc} NH_4\text{-}Mg\text{-}\text{Chromat} & 4\,36,97 \\ Rb\text{-}Mg\text{-} & & 4\,34,06 \\ Cs\text{-}Mg\text{-} & & 4\,44,44 \end{array}$$

Die molekulare Refraction des Ammoniumsalzes ist also eine sehr wenig höhere, als diejenige des Rubidiumsalzes, und die Zunahme des Atomgewichtes, wenn Rubidium durch Cäsium ersetzt wird, ist von einer beträchtlichen Zunahme der molekularen Refraction begleitet. Diese beiden Tatsachen sind analog denjenigen, welche schon für die Doppelsulfat- und Doppelselenatgruppen gefunden worden sind. Diese Schlußfolgerungen sind von der Temperatur ganz unabhängig; denn es ist direct bestimmt worden, daß die Brechungsexponenten der Krystalle sich mit Temperaturerhöhung vermindern, sodaß der Einfluß von Temperaturveränderung in ähnlicher Weise auf die Refraction wie auf die Dichte einwirkt.

# Zusammenfassung der Schlußfolgerungen.

Drei Hauptschlußfolgerungen sind aus dieser Untersuchung abzuleiten; sie betreffen: 1) Die Beziehungen der Rubidium- und Cäsiummagnesiumchromate, 2) die Stellung des chromsauren Ammoniummagnesiums in der Magnesiumchromatgruppe und 3) die Beziehungen dieser Doppelchromate zu den früher untersuchten analogen Doppelsulfaten und Doppelselenaten.

1) Rubidiummagnesiumchromat und Cäsiummagnesiumchromat besitzen krystallographische Charaktere, welche in ihren gegenseitigen Beziehungen denjenigen der Rubidium- und Cäsiumsalze von jeder schon studierten Doppelsulfat- und Doppelselenatgruppe sehr ähnlich sind. Dieser Parallelismus erstreckt sich auf jede Eigenschaft, morphologische sowie auch physikalische. Es gibt gar keinen Zweifel, daß, wenn man nur das Kaliumsalz der Magnesiumchromatgruppe darstellen könnte, so würden die drei Kalium, Rubidium und Cäsium enthaltenden Chromate der Magnesiumgruppe das Fortschreiten einer eutropischen Reihe, nach dem Atomgewicht des Alkalimetalls, zeigen. Also ist dieses Resultat ganz in Übereinstimmung mit der Verallgemeinerung, welche eines der Hauptresultate der früheren Untersuchungen von einem von uns (Tutton) gewesen ist. In der Tat, würde es ganz leicht sein, die krystallographischen Constanten des fehlenden Kaliumsalzes vorherzusagen. Das Fehlen des Kaliumsalzes ist zwar auch noch ein anderes Zeugnis des eutropischen Fortschreitens; denn das Cäsiumsalz ist sehr stabil, das Rubidiumsalz zeigt eine Neigung zur Efflorescenz (Verwitterung) und wird nach einigen Tagen trübe; während das Kaliumsalz sich allen Versuchen zu seiner Darstellung widersetzt und noch niemals erhalten worden ist. Dieses Fortschreiten der Bildungsleichtigkeit wird deutlich im Falle der Kupfergruppe der Doppelsulfate gezeigt; denn Kaliumkupfersulfathexahydrat ist nur mit Schwierigkeit zu erhalten, und in sehr kleinen und selten klaren Krystallen; das Rubidiumsalz ist leichter und in mehr oder weniger durchsichtigen Krystallen darzustellen, während Cäsiumkupfersulfat immer charakteristisch ganz klare, durchsichtige, stabile und wasserhelle, aber blaugefärbte Krystalle bildet, und eines der schönsten bekannten krystallisierten Salze ist.

2) Die Stellung des Ammoniumsalzes in der Magnesiumgruppe der Doppelchromate ist ähnlich derjenigen, welche im allgemeinen für irgend ein Ammoniumsalz der ganzen Reihe von Doppelsulfaten und Doppelselenaten gefunden worden ist. Das heißt, die Krystallwinkel sind meistens sehr nahe identisch mit denjenigen des Cäsiumsalzes der Gruppe, und in der Regel an den Winkeln von den beiden Rubidium- und Cäsiumsalzen so ähnlich, um ganz zweifellos Isomorphismus anzudeuten. Es ist jedoch kein regelmäßiges Fortschreiten, was das Atomgewicht oder Molekulargewicht betrifft, nachzuweisen, sodaß das Ammoniumsalz ganz klar außerhalb der eutropischen Reihe steht, welcher die Rubidium- und Gäsiumsalze angehören. Mit Hinsicht auf das Molekularvolum und die topischen Axen (molekularen Entfernungen längs der Axenrichtungen) steht das Ammoniumsalz dem Rubidiumsalze sehr nahe, und zwar ist die kleine Differenz davon auf der Seite des Cäsiumsalzes. Es ist auch ähnlich, was die molekulare Refraction betrifft, während die wirklichen Werte der Brechungsexponenten, des Mittelindex, und des Betrages der Doppelbrechung, sehr dicht an denjenigen des Cäsiumsalzes liegen. Also sind die krystallographischen Eigenschaften solche, um dem Ammoniumsalz eine Stellung in der isomorphen Reihe

 $R_2M\binom{S}{SeO_4}_{2r}_{2r}$ .  $6H_2O$  zu gewähren, nicht aber eine Stellung in der mehr ausschließlichen eutropischen Reihe.

Die Ähnlichkeit der Structurconstanten der Ammonium- und Rubidiumdoppelchromate bestätigt in einer besonders wertvollen Weise (wegen der unabhängigen Individualität der Chromsäure, was ihre Beziehungen mit Schwefelsäure und Selensäure betrifft), die wichtige, aus früherer Arbeit derivierte Schlußfolgerung, daß die Ersetzung des Kaliums in irgend einer Gruppe dieser isomorphen Reihe durch Ammonium von kaum mehr Ausdehnung der Krystallstructur begleitet wird, als wenn Rubidium für Kalium eintritt; die zehn Atome der zwei NH4-Gruppen gehen in der Tat in denselben Raum als die zwei Atome des Rubidiums.

3) Mit Rücksicht auf die Wirkung der Ersetzung des negativen Elements Schwefel oder Selen durch Chrom, ergibt sich klar, daß die sämtlichen drei Elemente keine eutropische Reihe bilden, und daß in der Tat Schwefel und Selen allein einer solchen eutropischen Reihe angehören, welche auch vielleicht das Tellur einschließt. Das Chrom, wie das Ammonium im Falle der Basen, bildet in der Gestalt der Chromsäure Doppelchromate, welche zwar der isomorphen Reihe angehören, aber sie zeigen kein Fortschreiten nach dem Atomgewicht des Chroms, das heißt, in der Ordnung S(31,82), Cr (54,6) und Se (78,6). Die Brechungsexponenten, die Doppelbrechung und die Dispersion dieser Doppelchromate sind viel höher als diejenigen der Doppelsulfate und Doppelselenate, und auch sogar ihre molekularen Refractionsconstanten sind sehr hoch, obgleich ihre Structurconstanten, die Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse, hauptsächlich zwischen den Werten für die entsprechenden Sulfate und Selenate liegen und ganz ebenso was das Volum betrifft. Ihr hohes Refractionsvermögen unterscheidet die Doppelchromate in der Tat klar von den Doppelsulfaten und Doppelselenaten. Bei manchen Einzelheiten der optischen Eigenschaften zeigen auch die Doppelchromate ihre eigentümliche Individualität an.

Die letzte und wichtigste Schlußfolgerung dieser Untersuchung ist also, daß die Resultate eine wertvolle und ganz unabhängige Bestätigung der schon früher gegebenen Verallgemeinerung liefern, daß die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze irgend einer solchen Gruppe, welche dasselbe M-Metall enthalten, eine eutropische Reihe bilden, welche genau und streng der Regel des Fortschreitens der krystallographischen Eigenschaften mit dem Atomgewichte des darin enthaltenen Alkalimetalls nachfolgt, während das Ammoniumsalz immer der isomorphen Reihe angehört, nicht aber der ausschließlich eutropischen Reihe.

In der letzten Zeit hat F. M. Jaeger (Proc. K. Akad. Wetensch., Amsterdam 1911, 14, 365; diese Zeitschr. 1912, 50, 242) die oben erwähnte Verallgemeinerung des Verfs. als zu allgemein betrachtet und behauptet, daß sie nicht von den Resultaten der Untersuchung einiger Trichloracetate der Formel CCl<sub>3</sub>. CO<sub>2</sub>M, CCl<sub>3</sub>. CO<sub>2</sub>H unterstützt sind, worin M Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium oder Thallium repräsentiert. Jaeger zeigt, daß diese Salze isopolymorph sind, und zwar wahrscheinlich isotetramorph, mit drei monoklinen und einer tetragonalen Form. Die Kalium-, Thallium- und Ammoniumsalze sind tetragonal; das Rubidiumsalz zeigt eine der monosymmetrischen Formen, und das Cäsiumsalz die zwei anderen monoklinen Formen. Aber in diesem interessanten Falle sind diese verschieden polymorphen Krystallformen gar nicht vergleichbar, und die Frage der Verallgemeinerung des Verfs. ist nicht berührt. Denn man muß streng analoge Formen haben, um eine solche Vergleichung anzustellen. Dieser ist nicht der erste Fall von Isopolymorphismus in der Alkalireihe. Denn Verf, selbst hat schon im Jahre 1906 (Journ. Chem. Soc. 4906, 89, 4061 und diese Zeitschr. 1907, 42, 529) gezeigt, daß Isodimorphismus in der Selenatreihe vorkommt, indem reines Ammoniumselenat immer verschieden von den anderen Alkaliselenaten krystallisiert, nämlich monosymmetrisch; das Salz krystallisiert aber leicht in vortrefflichen großen Mischkrystallen mit Rubidiumselenat (welches beinahe identische topische Axenverhältnisse besitzt), welche die gewöhnliche rhombische Form der Reihe zeigen. Wenn man nur die streng analogen Formen vergleicht, findet man die vom Verf. aufgestellte allgemeine Regel vom Fortschreiten der krystallographischen Constanten und Eigenschaften nach dem Atomgewicht des Alkalimetalls immer gültig, wie dies wieder noch einmal bei dem jetzt beschriebenen Chromate der Fall ist.

Wenn Isopolymorphismus vorkommt, ist es nur zu erwarten, daß die verschiedenen Glieder der Gruppe verschiedene der möglichen Formen bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln werden, weil die Stabilität irgend einer Form ein Fortschreiten zeigen wird, mit der Stärke des elektropositiven Charakters des Metalls, ähnlich dem Fortschreiten in der Bildungsleichtigkeit. In der Tat also ist dieses interessante Phänomen nur ein anderer Ausdruck von des Verfs. Verallgemeinerung selbst.

Andere Alkali-Salzgruppen werden von Jaeger erwähnt; aber alle sind durch Isopolymorphismus beeinflußt, mit Ausnahme der Nitrite, Bitartrate und Perchlorate. Die existierenden Daten über die Nitrite sind keineswegs hinreichend, um irgend eine zuverlässige Schlußfolgerung zu liefern; in der Tat sind diese Salze so zerfließlich, daß sie nicht zu krystallographischer Untersuchung geeignet sind. Die Bitartrate bilden keine Ausnahme von der Verallgemeinerung des Verfs.; denn es geht klar aus der Arbeit von Goßner (in Groth's »Chem. Kryst. « 1910, 3, 318-322) und den älteren Untersuchungen von Cooke, von Lang und Des Cloizeaux hervor, daß die K-, Rb- und Cs-Salze eutropisch sind und die (NH)4- und Tl-Salze isomorph in dem Sinne des Verfs. Es ist auch von Barker (diese Zeitschr. 1907, 43, 529) gezeigt worden, daß die Perchlorate streng mit der Verallgemeinerung des Verfs. übereinstimmen, wie es auch der Fall ist bei den von Muthmann untersuchten Permangaten. Wenn nur die Untersuchung genau und eingehend ist und kein Isopolymorphismus vorliegt, findet man also, daß die Verallgemeinerung des Verfs. immer gültig ist.

# VI. Auszüge.

1. P. Schorigin (in Moskau): Über die Krystallform des 3,4'-Dimethylbenzophenons (Bull. de 1'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 1909, (6) 3, 79-80).

Dargestellt von Scharwin und dem Verf. (Ber. d. d. chem. Ges. 1903, 36, 2027). Krystallisiert leicht in langen Nadeln aus heißem Äthylalkohol. Spec. Gewicht  $d_4^{20}=4,134$ .

Monoklin. a:b:c=4,0409:1:0,4154;  $\beta=91045'.$ 

Beobachtete Formen: {110}, {210}, {011}, {010}, selten {100}.

	Beobach	tet:	Berechnet:	Δ	n	Kryst.:
$(110): (\overline{1}10) =$	*87044'	∓ 10′	-		9	7
$(210):(2\overline{1}0)$	55 5	9	$54^{0}58'$	7'	9	< 7
(110):(210)	*18 34	10	18 39	5	17	. 7
$(011):(0\overline{1}1)$	*45 6	9		_	15	6
(011): (110)	*72 47	5	<del></del>		22	7
(210):(011)	78 19	7	78 21	2	4.4	4
$(014):(\overline{4}40)$	75 11	9	75 6	5	12	5
$(011):(\overline{2}10)$	81 17	8	81 15	2	6	3

Spröde. Spaltbarkeit nicht bemerkbar. Hauptzone negativ. Auslöschungswinkel im Na-Licht auf (110) ca. 55 $^{\circ}$ , auf (210) ca. 45 $^{\circ}$ .

Ref.: Wold. Isküll.

2. W. Vernadsky (in Moskau): Über Lücken in isomorphen Mischungsreihen (Ebenda 139-149).

Schon lange ist bekannt, daß bei der Krystallisation zweier Salze A und B in Form einer isomorphen Mischung sich bei dem endlichen Gleichgewicht recht oft zwei Phasen (A, B) und (B, A) bilden.

Es sind aber zwei Fälle der Phasenbildung möglich, denn A und B können 1) gleichen oder 2) verschiedenen polymorphen Varietäten angehören (hierunter ist das Zugehören der Componenten zu verschiedenen krystallographischen Symmetrieclassen verstanden, was durch  $\alpha$  und  $\beta$  ausgedrückt wird). In isomorphen Mischungsreihen können folglich Lücken auf zweierlei Art entstehen:

1) 
$$(\alpha A, \alpha B) + (\beta B, \beta A),$$
  
2)  $(\alpha A, \alpha B) + (\alpha B, \alpha A).$ 

Der erste Fall kommt oft bei »isopolymorphen« oder dimorphen Substanzen vor. Er allein wird für möglich gehalten und der zweite Fall nicht anerkannt.

Es dürfte aber auch der zweite Fall existieren, wofür einerseits Beispiele unter den Mineralien sprechen, andererseits aber auch experimentelle Daten vorzuweisen wären. Fälle, die nicht durch Polymorphie erklärt werden können, geben Retgers, Fock, Bakhuis-Roozeboom, Muthmann und Kuntze und Goßner an.

Die Gleichgewichtsform  $(\alpha A, \alpha B) + (\alpha B, \alpha A)$  deutet darauf hin, daß bei der Krystallisation die Substanz im Prozeß nicht nur als eine, sondern als zwei Phasen wirken kann. Vom Standpunkte der Gibbs'schen Regel ist diese Gleichgewichtsform wohl unmöglich, und die zwei isomorphen Componenten müßten eine Phase geben. Aus diesem Grunde zählt Hollmann die unterbrochenen Mischungsreihen nicht zu den isomorphen Mischungen. Hollmann's Typen der isomorphen Mischungen umfassen aber bei weitem nicht alle Fälle, die in der-Natur vorkommen.

Ostwald hat formell und ohne die Sache näher zu besprechen  $(\alpha A, \alpha B) + (\alpha B, \alpha A)$  dem Falle  $(\alpha A, \alpha B) + (\beta B, \beta A)$  gleichgestellt und damit den Phasenbegriff sehr erweitert, sodaß die Phasenregel den größten Teil ihrer Bedeutung als ein genaues Maß bei der Untersuchung der chemischen Gleichgewichtssysteme verliert. Diese Erweiterung läßt das Erscheinen einer neuen Phase derselben Componente unter Beibehaltung ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischen Beschaffenheit bei constantem t und p zu. Man müßte dann zulassen, daß diese Körper bei verschiedenen Massenverhältnissen — ceteris paribus — gleichzeitig zwei verschiedene Verbindungen  $\alpha (A, B)$  und  $\alpha (B, A)$  geben könnten. Dieses widerspricht den Begriffen über chemische Verbindungen, da die physikalischen Eigenschaften bei  $\alpha (A, B)$  und  $\alpha (B, A)$  identisch wären, also verschiedenen Enden einer und derselben Curve zukämen. Die Eigenschaften würden sich dann nicht ändern, hätten wir

$$\alpha A \dots (\alpha A, \alpha B) \dots (\alpha B, \alpha A) \dots \alpha B$$
 ohne Lücken, oder  $\alpha A \dots (\alpha A, \alpha B) \mid (\alpha B, \alpha A) \dots \alpha B$  mit Lücken.

Verf. findet die Erklärung dieser Erscheinung in den physikalischen Agentien, die bei dem Krystallisationsproceß mitwirken, in der Gibbs'schen Theorie aber außer acht geblieben sind. Ebenso wie das Erscheinen mehrerer Flüssigkeitsschichten, die sich im Gleichgewicht zueinander wie verschiedene Phasen verhalten, durch capillare Eigenschaften der Oberflächenkräfte der Flüssigkeiten hervorgerufen wird, kann die Erscheinung zweier Phasen in der isomorphen Mischungsreihe zweier Componenten durch die Beteiligung von Krystallkräften, die den capillaren Kräften der Flüssigkeiten analog wären, am Krystallisationsprocesse veranlaßt werden.

Die Beobachtungen Goßner's zeigen, daß Lücken bei der Mischung zweier krystallographisch sehr verschiedener Substanzen, speciell mit sehr verschiedenen krystallographischen Netzen, eintreten. Hiermit ist aber die unerwartete Möglichkeit der in solchem Falle eintretenden Erscheinung einer besonderen Phase im Gleichgewichtssystem nicht erklärt.

Bei der Erläuterung dieser Erscheinung wendet sich Verf. zu den Krystallkräften, die bei der Krystallisation der Componenten in isomorpher Mischung wirksam werden können.

Diese Kräfte hat Verf. früher (Ref. diese Zeitschr. 1911, 50, 64-66) als potentielle, Oberflächen-, vectorielle und krystalline Energien bezeichnet.

Die Wirkung dieser Kräfte kann 1) in verschiedenen Krystallisationsformen der sich ausscheidenden Körper  $(A,\,B)$  und  $(B,\,A)$  und 2) in verschiedenem

Charakter der Verwachsung gleichzeitig auskrystallisierender Mischungen  $(A,\,B)$  und  $(B,\,A)$  zum Ausdruck kommen.

Von dem Verhältnis verschiedener Formen der Energie in den isomorphen Mischungen  $\alpha(A,B)$  oder  $\alpha(B,A)$  zueinander hängt die Form der einfachen Polyëder, Verwachsungs- und Durchwachsungszwillinge, polysynthetischer Zwillinge usw. ab.

Diese oder jene einfachen Krystallisationsformen werden abhängig sein 1) von den physikalischen Bedingungen der Medien und 2) von deren chemischer Zusammensetzung. Fremde Körper in der Lösung und deren Menge rufen diese oder jene Krystallisationsform hervor.

Möge  $\alpha(A,B)$  bei kleinerer Menge der Componente B aus der Lösung in einfachen Polyëdern auskrystallisieren (die Form seiner Energie ist dann  $E_2$   $> E_1$   $> E_1$  wo E die Energieform der isomorphen Mischung  $\alpha(A,B)$ , zusammengesetzt aus den Energien A und B, ist), bei einer größeren Quantität der Componente B sich aber in einer anderen Krystallisationsform ausscheiden. Bei diesen Bedingungen hemmt der Zuschuß an B das Wachsen der einfachen Polyëder  $\alpha(A,B)$ , ändert das Gleichgewicht des Mediums und kann eine neue Krystallisationsform für  $\alpha(B,A)$  hervorrufen, die sich zu den früher ausgeschiedenen Krystallen  $\alpha(A,B)$  wie eine neue Phase verhalten muß.

Verkleinert sich z. B. hierbei die Oberflächenenergie  $\alpha(A,B)$ , so kann  $\alpha(B,A)$  eine neue Krystallisationsform mit dem Charakter der Energie  $E_1{}^1>E_2{}^1>E_1{}^2$  erhalten. In solchem Falle würde sich eine Menge der  $\alpha(B,A)$ -Krystalle ausscheiden, und sie würden zu derselben polymorphen Varietät gehören. Möglich, daß bei weiterem Zuschuß an B in der Lösung die Energie  $E_1{}^1$  schneller als  $E_2{}^1$  sich verkleinern würde und wieder die Krystallisationsform  $E_2{}^1>E_1{}^1>E_1{}^2$ , jetzt aber des Körpers  $\alpha(B,A)$ , zum Ausdruck käme. Ändert sich die Krystallisationsform der Körper  $\alpha(A,B)$  und  $\alpha(B,A)$  und gehören sie zu verschiedenen Formen der Krystallisation einer und derselben polymorphen Varietät, so können die Zwischenglieder der isomorphen Mischung fehlen, und bei Zuschuß an B wird sich die Mischung  $\alpha(A,B)$  und  $\alpha(B,A)$  ausscheiden. Volle Abwesenheit der Zwischenglieder der Mischung  $\alpha(A,B)$  kann auch in dem Falle eintreten, wenn  $\alpha(B,A)$  und  $\alpha(A,B)$  zu einer und derselben Krystallisationsform gehören. Wahrscheinlicher ist in diesem letzten Falle eine »schlecht ausgebildete Krystallisation«.

Fangen  $\alpha(A,B)$  und  $\alpha(B,A)$  gleichzeitig zu krystallisieren an, so sind sie als verschiedene Körper zu betrachten. Auf ihrer Grenze entwickelt sich Krystallenergie, und es sind alle Fälle complicierter Krystallformen möglich, die Verf. für die gleichzeitige Krystallisation zweier nicht mischbarer Componenten gibt.

Sind diese Erwägungen richtig, so müssen bei Lückenbildung in isomorphen Mischungsreihen beobachtet werden können: 4) Verschiedene Krystallisationsform  $\alpha(A, B)$  und  $\alpha(B, A)$ , also die Bildung einer isomorphen Mischung in einfachen Polyëdern, der anderen — in Zwillingen usw. 2) Das Erscheinen einer neuen Krystallisationsform (A, B) in den Lücken (erster Fall), oder das Verwachsen von  $\alpha(A, B)$  mit  $\alpha(B, A)$  in complicierter Krystallisationsform (zweiter Fall). Einen speciellen Fall gibt die gemeinsame Krystallisation  $\alpha(A, B)$  und  $\alpha(B, A)$  ohne Verwachsung; diese Erscheinung rührt von einem kleinen  $e_2^2$  her. 3) Der zweite Fall gibt verschiedene Structurformen (pegmatitische, zonare usw.), die von dem Verhältnis von  $e_2^2$  zu den Energieformen der Körper  $\alpha(A, B)$  und  $\alpha(B, A)$  abhängig sind.

Verf. betrachtet die bekannten, Lücken enthaltenden isomorphen Mischungsreihen: 1) mit verschiedenen Krystallisationsformen (Systeme:  $(K, Tl)(ClO_3)$  und  $(NH_4, K)Cl$ ) und 2) mit identischen Krystallisationsformen beider Enden der Mischungsreihe; gewöhnlich sind hier die Lücken vollkommen oder es bilden sich im Zwischenraum deformierte, nichtwachsende Polyeder:  $(K, NH_4)H_2PO_4$ ,  $(K, Rb)MnO_4$ ,  $Ni(Pt, Sn)Cl_6.6H_2O$ ,  $(K, NH_4)N_2AsO_4$ ,  $NH_4(Cl, Br)$ .

Zuweilen bilden sich an Stelle der Lücken »trübe« Krystalle, die auf complicierte Verwachsungen der Endglieder der Reihe hinweisen. Einfache Polyeder  $\alpha(A,B)$  wachsen nicht bei  $(K,NH_4)_2SO_4$ ,  $(Ca,Pb)S_2O_6$ .  $4H_2O$ .

Es bilden sich schlecht ausgebildete Verwachsungen bei  $(Cu, Mn)SO_4.5\,H_2O$ 

und  $KH_2(P, As)O_4$ .

88

Die Fälle mit gut ausgebildeten Krystallen der gemeinsam entstehenden beiden Componenten:  $(Co, Cu)SiF_6$ .  $6H_2O$ ,  $(Cu; Zn)SiF_6$ .  $6H_2O$ ,  $Zn(Si, Sn)F_6$ .  $6H_2O$  u. a.  $\alpha(A, B)$  und  $\alpha(B, A)$  wachsen gewöhnlich nicht.

Es gibt noch einen in der Natur sehr oft vorkommenden Fall, der ohne Wirkung der Krystallenergie bei dem Krystallisationsprozeß zu demselben Resultat führen kann. Das ist der Fall gleichzeitiger Krystallisation vieler Componenten. Die Componenten A, B, C, D usw. geben isomorphe Mischungen:

$$(\alpha A, \alpha B, \alpha C, \alpha D \dots) + (\alpha B, \alpha D, \alpha C, \alpha A \dots)$$
 usw.

Hier kann ein und dieselbe isomorphe Mischung mehrere Lücken haben. Bei Olivinen, z. B.  $Mg_2SiO_4(A)$  und  $Fe_2SiO_4(B)$  kann das Eintreten von  $Mn_2SiO_4$  und  $Zn_2SiO_4$  ganz neue Mischungen vom Typus  $(\alpha\,A,\,\alpha\,B)$  hervorrufen. In solchem Falle kann verschiedene Löslichkeit der Componenten  $C,\,D$  usw. in A und B in einer derselben chemische Veränderung hervorrufen und eine neue Phase nach der Gibbs'schen Regel bilden. Z. B. ein primäres Paar gibt eine ununterbrochene Reihe  $(\alpha\,A,\,\alpha\,B\,-\,\alpha\,B,\,\alpha\,A)$ — eine Phase. Nach dem Zufügen der Componente C (löslich in A und unlöslich oder schwerlöslich in B) können sich

$$(\alpha A, \alpha C, \alpha B) \dots (\alpha B, \alpha A)$$
  
Erste Phase Zweite Phase bilden.

Ein analoger Fall kann bei bestimmten chemischen Verbindungen mit 3, 4 usw. Componenten eintreten. So kann die lückenhafte Mischung der Krystallhydrate  $(Cu, Mn)SO_4.5H_2O$  erklärt werden. Hier entsteht eine Lücke wegen Bildung der Verbindung  $(Cu, Mn)SO_4.7H_2O$ , die bei gewissem Massenverhältnis der Componenten A, B, C beständig ist.

Auf diese Art können in der Natur nicht nur eine, sondern viele Lücken in einer isomorphen Reihe entstehen; dabei könnte die Beimischung geringer Mengen einer neuen Substanz maßgebend sein.

Die chemische Wirkung und die krystalline Energie können gleichzeitig auftreten. Dann beobachten wir eine Veränderung der Krystallisationsform der Glieder der isomorphen Mischungsreihe in verschiedenen Intervallen. Diese Erscheinung kommt z.B. bei den triklinen Feldspäten zum Ausdruck.

Ref.: Wold. Isküll.

3. W. Vernadsky (in Moskau): Über Cäsium in Feldspäten (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 1909, (6) 3, 163—164).

Früher hat Verf. den Schluß gezogen, daß Cs in Feldspäten nicht vorkäme, Rb aber recht oft beigemengt sei.

Neuere Forschungen des Verfs, zeigen, daß die Orthoklase von Mursinka und Schaitanka außer Rb und Li auch Cs enthalten. Rb und Cs konnten (aus 4-3 g) als Chlorplatinate gefällt werden, sind also in gewichtsanalytischen Quantitäten vorhanden.

Mikrokline (Amazonensteine) vom Ilmengebirge geben ein helles Rb-Spectrum und weisen weniger deutlich Cs auf.

Aus den weiteren Versuchen geht hervor, daß Rb und Cs zuweilen völlig fehlen: 1) Orthoklas aus Granit (Krjukow im Kreis Krementschug); 2) Adular (St. Gotthard); 3) Schriftgranit (Mursinka), dessen Orthoklas älter ist als der aus seinen Drusen stammende oben erwähnte Orthoklas. Beim Fehlen des Cs sind Rb-haltig pegmatitische Ausscheidungen vom Flusse Tscheremschanka im Ilmengebirge.

Quantitative  ${\it Rb-}$  und  ${\it Cs-}$ Bestimmungen werden gemacht und die Erörterung der Frage weiterhin versprochen.

Einige Orthoklase von Mursinka enthalten spektroskopisch entdecktes Tl. Ref.: Wold. Isküll.

4. A. Iwanow (in Moskau): Die Mineralien der Insel Tscheleken (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 4909, (6) 3, 465—484).

Verf. bespricht in alphabetischer Ordnung die Mineralien der Insel Tscheleken im Kaspischen Meere. Die Reihenfolge wird im Referat beibehalten.

Almandin. Himbeerrote abgerundete Granatoëder im Küstensande (200 m südlich von der Mündung des Baches Nobel).

Anhydrit. Große, bis 45×40×4 cm, flache Concretionen weißen bis gelblichbraunen Anhydrits finden sich auf den horizontal geschichteten oberen aralokaspischen Ablagerungen nördlich vom Hügel Koscha-Jusha und a. a. O.

Atakamit. In flachcylindrischen Sandsteinstücken in Association mit Limonit und Gyps ist ein erdiger Atakamit auf dem Nordwestabhange Tschochraks, in Satschochrak, Gogeren und zwischen Koscha-Jusha und Tschochrak gefunden worden.

Baryt. Auf schwarzem Lehm der Apscheron'schen Suite (Urus) unter den Conusresten einer Mineralquelle liegen Stücke und Krusten eines milchweißen Baryts; seine Structur ist schalig-sphärisch. Auf den Baryt ist halbdurchsichtiger grünlicher Calcit aufgewachsen.

Braunkohle ist in den Aktschagyl-Schichten, in der Apscheron'schen Suite und in der Baku-Suite vorhanden.

Halit enthalten alle Sedimente der Insel. Seine Lager (bis 5 Fuß mächtig) werden verwertet. Die Salzschichten bestehen aus körnigem Steinsalz und enthalten in Spalten und Höhlungen bis 5 cm große Hexaëder desselben. In allen Bachbecken bilden sich im Herbst bei günstigen Bedingungen NaCl-Krystalle.

Halotrichit. Feinfaserige, grünlichweiße Massen dieses Minerals sind, zusammen mit Gyps, Jarosit und Eisenvitriol, zu Sarikai, Schagirt, Urus und Bischikli gefunden worden. Außerdem sind in Sarikai, Schagirt und Mirzabek öligweiche, nierenförmige (mit rauher Oberfläche), im Wasser leicht eine braune Lösung abgebende Concretionen angetroffen worden. Sie werden an der Luft

hart, trocknen ein, verlieren ihre frühere Farbe und lösen sich dann schwer im Wasser. Dieses Mineral ist wahrscheinlich Urusit (s. diese Zeitschr. 5, 282).

Gyps ist auf der Insel stark verbreitet und findet sich entweder in losen Krystallen und Concretionen (Kir-Kisil-tepe, Sjurendja, Tasy-Kjan) oder poikilitisch verwachsen auf der Grenze einer Dislocationsspalte mit sandigen Schichten (Kur-tepe, 500 m nördlich von Schagirt u. a. O.). Eine zweite Gruppe von Gypsvorkommen stellen die poikilitischen oder halbpoikilitischen Gypse dar, die in den Sedimenten horizontal lagern; ihre Entstehung schreibt Verf. vadosen Wässern zu.

Ozokerit ist auf der Insel weit verbreitet und kommt entweder als Ausfüllungsmaterial der Dislocationsspalten (westlicher Teil der Insel) vor oder ist als Geröll (bis 5—8 cm) im unteren sandigen Teil der oberen aralo-kaspischen Stufe zu finden. Die Gerölle liefern das beste Abbaumaterial.

Eisenkies ist als krystalliner Absatz aus  $+49^{\circ}$  warmem  $(H_2S$ -haltigem) Wasser auf Steinen und anderen harten Gegenständen im Graben zwischen Sarikai und Mirzabek beobachtet worden. Im weiteren Lauf des Grabens, wo das Wasser bis  $+35^{\circ}$  abgekühlt ist, setzt sich schwarzbrauner Limonit ab, noch weiter  $-t=+25^{\circ}$  bis  $+28^{\circ}-$  scheiden sich gelbbraune, erdige Eisenoxydhydrate aus. Ein zweites Vorkommen ist die Rinne der Nobel schen Spalte (Tasy-Kjan); hier setzt sich goldgelber (blau angelaufener) Schwefelkies ab. Der größte Teil der heißen Quellwässer ( $t^{\circ}$  nicht höher als  $+33^{\circ}$ ) scheidet eine schwarze Masse (Eisenmonosulfid?) aus. An vielen Stellen (Sjurendja, Urus u. a. O.) wurden Krusten und Concretionen zinngrauen strahligen Schwefelkieses, die auswendig mit einer Limonitschicht bedeckt waren, gefunden. Auch diese Bildungsformen des Kieses sind Ausscheidungen der Heißquellwässer.

In Sarikai kommen Adern kieshaltigen Sandsteins als Spaltenausfüllung vor. Eisenvitriol wurde in bedeutenden Mengen als Verwitterungsproduct kieshaltiger Ablagerungen (Bolschoje Bischikli, Sarikai, Tasy-Kjan) angetroffen.

Calcit. Schalige Krusten hellgrauen und gelblichen Calcits wurden an mehreren Stellen als Ausscheidungen an den Kratern früherer Quellen nachgewiesen (Bokuldscha, Westabhang des Sarikai u. a. O.). Bedeutend seltener ist krystalliner Adercalcit (Ostabhang des Tschochrak). In der Verwerfungsspalte bei Tasy-Tepe findet man Calcitgeoden und Tropfsteine.

Kir — ein bedeutend oxydiertes Naphtaderivat — wurde im westlichen Teil der Insel ziemlich verbreitet vorgefunden (Jangi-Tepe, Gorab, Bischikli u. a. O.). Der Kir ist auf verschiedene Art entstanden: an einigen Stellen ist er ein Condensations- und Cementationsproduct (mit äolischem Material) der an die Erdoberfläche gestiegenen Naphta (Muchi-Chan, Gogoeri, Kyr-Dagadjik); an anderen ist er das Resultat der Cementation sandiger tertiärer und posttertiärer Schichten durch condensierte Naphta unter der Erdoberfläche (östlich von Kur-Tepe).

Limonit (eigentlich ein Gemisch mehrerer Oxyhydrate des Eisens) wird in Becken und Mündungen heißer Mineralwasserquellen angetroffen. Die schönsten Abscheidungen stammen von Choraz. Hier, in der heißesten Quelle (+ 67°), ist der flache Krater und das Ablaufbecken mit einer glänzend schwarzen Limonitkruste belegt. Vollständige chemische Untersuchung der Limonite, unter denen sich verschieden braun gefärbte Varietäten befinden, wird ausgeführt werden.

Natronjarosit bildet citronengelbe, dichte und pulverige Massen in Verwerfungsspalten und ist auf der Insel sehr verbreitet. Er kommt rein oder innig mit Gyps und Eisenhydroxyden verwachsen in jeder tektonischen Spalte

vor. Zu einer anderen Bildungsart dieses Minerals gehören kugelige Concretionen in kirhaltigen Sandsteinen. Die dritte Bildungsform umfaßt den in Adern lagernden Natronjarosit (Tasy-Kjan).

Naphta-Paraffinit. Dunkelbraun. Spec. Gewicht 0.840-0.870. Enthält  $3.5-40\,^{\circ}0/_{0}$  Paraffin. Bei  $+10\,^{\circ}$  besitzt er die Consistenz des Ricinusöls. Der Destillationsrest bei  $250\,^{\circ}$  ist eine Vaselinmasse. Im Porsugel-Tschochrakschen See vermutet Verf. auch Naphtennaphta gefunden zu haben. Die Naphtasteigt aus tertiären Spalten empor und wird stets mit mineralisiertem, gewöhnlich heißem Wasser vorgefunden. Die heißen wie auch die kalten Naphtaquellen sind gleichen Ursprungs. Die verschiedene Temperatur der Quellen hängt nur von der Bewegungsschnelligkeit in den Verzweigungen des Tiefencanals ab: die kalten Quellen sickern kaum, und mehrere geben zehnfach weniger Wasser als die heißen.

Siderit wird zuweilen in schwarzem Lehm der Apscheron'schen Stufe in hellgrauen (bis 40×10 cm) Linsen angetroffen.

Schwefel befindet sich als gelbliche erdige Ablagerung in Mündungen heißer (Mirzabek) und kalter (Ale-Tepe) Quellen; wurde zuweilen auch in ausgetrockneten Quellentrichtern und vermischt mit Kir beobachtet. In den Trichterabsätzen der Quellen wurden auch prismatische Schwefelkrystalle angetroffen (Mirzabek, Kir-Kisil-Tepe).

Schwefelwasserstoff enthalten viele Quellen der Insel, zuweilen in bedeutender Menge (Eke-Sitlja, See Porsugel, Bokuldscha). Die Gruppe der heißesten Quellen Choraz enthalten kein  $H_2S$ . Schwefelwasserstoff dringt auch aus Bohrlöchern empor (bei Mirzabek, Tasy-Kjan).

Kohlenwasserstoffe. Der größte Teil der  $H_2S$ -haltigen Quellen führt Kohlenwasserstoffgase (einige Bohrlöcher der Moskauer Gruppe). Diese Gase kommen auch trocken vor (Daschli-Bischikli). Aus dem See Porsugel steigen Gase mit dem Geruch verbrannten Gummis in großen Massen empor.

Ref.: Wold. Isküll.

5. K. Nenadkewicz (in Petersburg): Turanit und Alaït, zwei neue Vanadin-Mineralien (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersburg 1909, (6) 3, 185-186).

Verf. gibt die Resultate der Analysen zweier Mineralien aus Tjuja-Majun, südlich von Andishan im Alai'schen Vorgebirge, an.

- t) Turanit  $V_2O_5.5$   $CuO.2H_2O$ . Radialfaserige, olivengrüne, kugelige Concretionen und nierenförmige Krusten in Höhlungen des Malachits und erzführenden Kalksteins. Dieses Mineral ist das vorherrschende Vanadinerz.
- 2) Alaït  $V_2O_5$ .  $H_2O$  bildet dunkelblutrote, seidenglänzende, weiche und dichte, moosartige Massen. Sehr selten. Ref.: Wold. Isküll.
- 6. A. Fersmann (in Moskau): Über Quarz aus dem Granitporphyr der Insel Elba (Ebenda 187---197).

Verf. bespricht die Erscheinungen, die das Erstarren der Granitporphyre der Insel Elba hervorgerufen hat.

Die Granitporphyre bilden entweder Gänge in den Macigno-Schichten oder stellen intrusive Lager dar. Die letzteren sind besonders in der Umgegend von Valle delle tre Acque und Golfo della Biodola ausgebildet. Hier weisen die

Processe der intrusiven Magmaeindringung in die Sedimente recht intensiven Charakter auf.

Die wichtigsten Processe sind diejenigen des Contactmetamorphismus  $SiO_2$ -reicher Sedimente wie Sandsteinen, Mergeln und Schiefern. In der Nähe der Contacte beobachtet man die Erscheinungen der Umkrystallisation, dank denen der Quarz die Sedimente aderförmig imprägniert und das Gestein sich in ein Quarzaggregat verwandelt hat. Diesem Proceß sind die reichen Quarzlager zu verdanken. Die Quarze sind reich an Formen, groß und rein und nicht weniger gut ausgebildet als die berühmten Quarze aus Porto dei Cavoli (Collo di Palombaia).

Quarzlager im Contact der Granitporphyre gibt es im mittleren Teil der Insel eine ganze Reihe; von ihnen sind die wichtigsten: Valle de Santa Maria, Valle Valdana, Valle della tre Acquae, Secione della Cime zum Golfo della Biodola, am Wege von Portoferraio nach Procchio (Torrente Qualdarone) und Lamaia, das reichste und interessanteste Lager am Monte Pericolo.

Verf. behandelt hauptsächlich die Erscheinungen des Endomorphismus der Granitporphyre. Außer der Structurveränderung des Gesteins gibt der Endomorphismus Veranlassung zum Zerbrechen der idiomorphen Quarzkrystalle.

Die Quarze haben die den Granit- und Quarzporphyren gewöhnliche pyramidale Form mit untergeordnetem Prisma.

Eine stets bei den Quarzen aus den genannten Fundorten vorkommende Eigentümlichkeit ist diejenige, daß die Krystalle einen Bruch, hauptsächlich nach {1010}, aufweisen. Bruchstücke mit Absonderungsflächen findet man in bedeutenden Mengen am Monte Pericolo und Secione della Cime (am Golf Biodola). In dem 4—4½ m breiten Contacte weisen alle Quarzindividuen diesen Bruch auf, weiterab vom Contacte wird der Bruch seltener und schließlich undeutlich. Die Bruchfläche nach dem Prisma {4010} kann mit dem Goniometer gemessen oder mittels des Brewster'schen Sterns untersucht werden. Der letztere hat auf den Bruchflächen vier Strahlen, von denen zwei kürzere und dunklere in der Prismenzone liegen, die langen und hellen aber in die Zone (4010): (0004) fallen. Der Verlauf der Strahlen weist auf zwei cylindrische Krümmungen, von denen eine stark nach der Basis hin verläuft.

Es kommen auch andere Brüche vor. 4) Nach dem spitzen Rhomboëder der Grundreihe. Solche Bruchflächen besitzen einen dreistrahligen Stern. Die schiefe Bruchrichtung ist aber eine scheinbare und besteht aus dem Bruche nach {1010} und nach dem Grundrhomboëder. 2) Nach dem Grundrhomboëder. Diesen Bruch hat Verf. nur an zwei Krystallen aus Lamia beobachten können. 3) An vielen Krystallen constatierte Verf. noch einen bis viele Risse nach einer der Prismenflächen; nie wurden Risse parallel mehreren Prismenflächen gefunden. Sind Risse in Krystallen wahrnehmbar, so kann der Bruch künstlich hervorgerufen werden.

Die Ursache der Brucherscheinung liegt in großer mechanischer Kraft. Da der Bruch ein orientierter ist, so könnte er wohl von gewissen Cohäsionsminimis der Krystalle abhängen. Die Minima könnten von zonarer Structur oder von zonar lagernden Blasen hervorgerufen sein. Mikroskopisch wird diese Voraussetzung nicht bestätigt. Von dem Zwillingsbau hängt der Bruch auch nicht ab, da die Zwillingsnaht eine wellig gekrümmte Fläche bildet.

Da die Bruchrichtung nicht von Wachstumserscheinungen und Structur abhängt, so wendet sich Verf. bei der Erklärung dieser Erscheinung zu den be-

sonderen Eigenschaften der krystallisierten Quarzsubstanz, die zu den Gleiterscheinungen gehören.

Vernadsky hat gezeigt, daß Quarz zuweilen Gleiterscheinungen aufweist. Diese Angaben stimmen mit den Beobachtungen des Verfs. überein: der Charakter des Bruches der besprochenen Quarze kann durch Gleitung erklärt und der Bruch als Resultat der Gleitung in verschiedenen Richtungen angesehen werden.

Die Brucherscheinungen am Quarz kommen nicht nur auf Elba vor. Überall wo pyrogene Quarze von dem genannten Typus ausgebildet sind, kann die Erscheinung auftreten. So hat sie Verf. constatiert am Quarz: 1) von Schoschiswildo (Gouvernement Tiflis), 2) vom Andreasberg bei Stolberg (Harz) und 3) von Verespatak.

Die Literatur weist mehrere Fälle auf, die aber verschieden erklärt werden.

Ref.: Wold. Isküll.

7. G. Tschernik (in St. Petersburg): Resultate der chemischen Untersuchung eines kaukasischen Pyrochlors (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersburg 1909, (6) 3, 365—370).

Der Pyrochlor wurde mit Zirkon im Granit der Schlucht Darjal am Flusse Terek gefunden und von Litewsky dem Verf. übergeben.

Das Mineral bildet oktaëdrische Krystalle von verschiedener Größe (bis 7 mm). Farbe rotbraun. Strich hellbraun. Bruch muschelig; spröde. Spaltbarkeit kaum wahrnehmbar. Fett- bis pechglänzend. Härte 5. Spec. Gewicht  $D_{17} = 4,308$  (Mittel aus drei Bestimmungen).

Die empirische Zusammensetzung wäre:

$$10 Nb_2O_5 + 2 TiO_2 + Y_2O_3 + 8 CaO + 4 FeO + MgO + 4 Na_2O + 4 F.$$

Verf. combiniert die Oxyde auf folgende Weise:

$$Y_2O_3$$
.  $Nb_2O_5 + 2[2CaO.Nb_2O_5] + 2[Ca(NbO_3)_2] + 4[Fe(NbO_3)_2] + Mg(NbO_3)_2 + 2[CaO.TiO_2] + 4NaF$ 

und findet, daß dieser Pyrochlor am nächsten zu dem von Wöhler und Rammelsberg untersuchten Pyrochlor von Brevik (Insel Lövö) gestellt werden muß.

Ref.: Wold. Isküll.

8. J. Samojlow (in Petrowsko-Rasumowskoje bei Moskau): Über Cölestin von Petschischtschi bei Kasan (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 1909, (6) 3, 485—491).

Der Cölestin stammt aus den Perm'schen Dolomitschichten am rechten Wolgaufer bei Kasan, wo er mit Gyps, Quarz, Calcit, Chalcedonit, Quarzin und Chalcedon vorkommt.

Die bis 12 cm großen Cölestinconcretionen grenzen sich scharf von dem Dolomit ab. Sie bestehen aus gleichen Kryställchen und sind an der Dolomitgrenze an einigen Stellen mit Nestern winziger Calcitkryställchen, auf denen schneeweißer Quarz lagert, belegt.

Spectroskopisch enthält der Cölestin Ba. Die große Ähnlichkeit der Cölestinconcretionen mit denjenigen des Gypses läßt vermuten, daß der Cölestin eine Pseudomorphose nach Gyps bildet. Die Concretionen des Cölestins sind denen von Montmartre sehr ähnlich.

Einzelkrystalle aus den Concretionen sind nach x, y, z bis 3, 2 und  $1\frac{1}{2}$  cm groß. Sie enthalten Eisenkieseinschlüsse.

Der Cölestin ist prismatisch nach der x-Axe und etwas nach der z-Axe verkürzt. In der vom Verf. früher mitgeteilten Classification der Barytkrystalle gehören die des Cölestins in die IV. Gruppe. Fünf gemessene Krystalle zeigten:  $c\{001\}, m\{110\}, o\{011\}, d\{102\}, \mathcal{A}\{124\}, a\{100\}, \epsilon\{021\}, l\{104\}.$ 

a:b:c=0,7789:1:1,2800 (nach Auerbach).

	Kryst.:	n	Grenzen:	Mittel und Gemessen:	Berechnet:	Δ
(001):(011)	2	7	520 1'-520 8'	$52^{0} 4'$	520 0'	4'
$(044):(04\overline{4})$	3	6	75 42 75 54	75 50	76 0	+10
(001):(021)	4	4	<u>`</u>	68 58	68 40	-18
(001):(102)	2	3	$39 \ 20 - 39 \ 26$	39 24	39 24	0
$(102):(10\overline{2})$	4	4		101 9	101 11	+ 2
(001):(104)	2	2	22 12 22 22	22 17	22 20	+ 3
(102):(104)	3	3	17 0 17 9	47 4	17 4	0
$(410):(4\overline{4}0)$	4	4	Maryannia .	76 2	75 50	12
(102):(124)	4	4		34 55	34 39	16

Die Form {100} ist selten; {021} und {124} wurde bloß an einem Krystall beobachtet. Der Cölestin enthält auf {001}, {100}, {102} und {011} natürliche Ätzfiguren. Auf {011} und {102} haben diese einen trigonalen Habitus, was auf dreizählige Pseudoaxen hinweist (hierüber: Verf. diese Zeitschr. 1908, 45, 113).

Nach den Ätzfiguren auf {044} ist der Cölestin von Säuren, nicht von kohlensauren Alkalien, angeätzt worden. Dieses stimmt mit der Paragenese des Minerals überein.

Ref.: Wold. Isküll.

9. W. Vernadsky (in Moskau): Über die Verbreitung der chemischen Elemente in der Erdkruste I—II (Ebenda 821—832).

Zur Gechichte des Rb, Cs und Tl.

Verf. suchte mit Frl. E. Rewutzky und A. Jwaltschrelidze in verschiedenen Alumosilicaten nach  $Rb,\ Cs$  und Tl.

Die Silicate wurden entweder durch  $HF+H_2SO_4$  oder durch Schmelzen mit  $Na_2CO_3$  (zuweilen  $Li_2CO_3$ ) oder  $CaCO_3+NH_4Cl$  zersetzt. In schwachen Lösungen wurden die genannten Elemente als Chlorplatinate abgeschieden und der Niederschlag, zuweilen mit ameisensaurem Ammonium zersetzt, spectroskopisch untersucht.

Sehr charakteristisch ist die stete Beimengung des Mn in Feldspäten, Lepidolithen, Zinnwalditen und wahrscheinlich in Muscoviten (spectroskopisch nachgewiesen oder nach der Farbe der  $Na_2CO_3$ -Schmelze).

Untersucht wurden:

#### Alumosilicate mit Glimmerkern

	Alumosi	ncate mit Gin	mmerke	rn.		
			Cs Rb	Tl	Li $C$	la Ba Cu
1) Feldspäte:	Orthoklas.	Mursinka	++	+		
	»	Schaitanka	++	+		
	» ·	Krjukow,				
		Gouv. Poltawa	ı	-	_	-
	» .	Ilmengebirge				
		(Pegmatit)		_	+	
	»	St. Gotthard	•			
		(Adular)	market products	_		+
	»	Karlsbad	+			'
	»	Elba	+ +			
	Mikroklin.	Ilmengebirge	++			
	Albit.	Mursinka			+	
2) Glimmer:	Lepidolith.	Mursinka	++		•	Enthält Cl
,	*	Lipowka	+ +	+-		
	»	Schaitanka	++			
	Anomit.	Sljudjanka				Enthält Cl
	Zinnwaldit.	Zinnwald	+ +	+		
	»	Onon	. + +	+		
	Rabenglimmer.	Altenburg	++	-		
	Muscovit.	Mursinka	++	+	+	+
3) Beryll:	Aquamarin.	Aduntschilon				,
	•					
	В	oroalumosilic	ate.	~	727	7711 Y *
.)	11 70 /	727 30 8 1	,	Cs	Rb	Tl Li
4) Turm		er Turmalin. Lip			_	- +
	Grüner	»	>>	+	+	- +
	Schwarzer		aitanka	_	_	
	Schwarzer	· » Lip	owka			- +

Im schwarzen Turmalin von Schaitanka und in grünem Turmalin von Lipowka hat Twaltschrelidze in 10 g Substanz kein K gefunden.

Es wurden ferner untersucht:

			Rb	Cs	Tl	Ba
1)	Pegmatit.	Mursinka	_	-		+
2)	Ryolith.	Schemnitz				
3)	Obsidian.	Liparische Inseln	_			
4)	>-	Ararat	+	+		
5)	Pechstein.	Korbütz	+	+	_	
6)	>>	Miltitz	artemeter.			
7)	Sordawalit.	Serdobol		namen		+

Der chemische Charakter der Gläser ist früher wenig in Betracht gezogen worden. Es geht aus der Untersuchung hervor, daß die Daykengläser den Pegmatitgängen sehr analog sind. Weitere Untersuchungen über Gläser sind vorgenommen worden.

II.

## Über die Verbreitung des Tl in der Erdkruste.

Der chemische Charakter des Tl ist sehr verschieden: einerseits gleicht es K, Na, Li, Cs und Rb, andererseits Ag, Pb. Demgemäß finden wir es in der Natur in inniger Abhängigkeit von Li, K und Ag.

Außerdem hat Tl etwaige neue, teilweise bisher unbekannte Beziehungen, so z. B. findet man es im vulkanischen Schwefel oder es findet sich zusammen mit Verbindungen, deren Charakter von demjenigen der Tl-Verbindungen weit absteht (z. B. solche von Fe, Mn).

Tl-haltige Mineralien sind selten und nie primärer Bildung. Sie gehören: 1) zu den Se-Basen, 2) zu Sulfosalzen. Die Hauptmasse des Tl ist als kleinste Beimengung in anderen Körpern zu suchen, wobei Tl: 1) entweder mechanisch den fremden Verbindungen beigemischt oder 2) als isomorpher Bestandteil anzusehen ist.

Die größte Bedeutung hat der zweite Fall, da die mechanische Beimengung vorher eine chemische Verbindung dieses Elements gewesen sein muß.

Mechanisch beigemengt ist Tl ziemlich verbreitet; so hat man es im Detritus, im Staube, Regen und Hagel usw. nachgewiesen. Im Oceanwasser fehlt es.

Die isomorphe Beimischung des Tl in den Mineralien trägt viel mehr zu seiner Geschichte bei. Tl ist zuweilen den Alkalien isomorph, zuweilen vertritt es Pb und Ag. In einigen Fällen bleiben wir über den Charakter seiner Substitution im unklaren.

- I. Tl substituiert Alkalien und kommt mit Li, K, Cs, Rb vor:
  - 1) In Alumosilicaten (Lepidolith, Zinnwaldit, Muscovit, Orthoklas).
  - 2) In Sulfaten (Alaun von der Insel Volcano).
  - 3) In Chloriden (Sylvin, Carnallit).
  - 4) Gelöst in Wasser (Nauheim, Dürrenberg, Orb in Bayern, Karlsbad, Pfeffers in der Schweiz).
- II. Tl als Vertreter des Ag und Pb in:
  - 5) Se- und S-Verbindungen (Crookesit, Berzelianit, Geokronit, Plumbostannit, Frenzelit).
  - Uranverbindungen (Uranpecherz von Johanngeorgenstadt; möglich, daß Tl auch hier mit Pb verbunden ist).
  - 7) Elementen (Platin).
- III. Die chemischen Bedingungen sind unklar für folgende Tl-haltige Mineralien:
  - 8) Polysulfide: Pyrit, Markasit (Rammelsberg, Spanien, Röras, Altenhunden, Ruhrort, Theux u. a. O.).
  - 9) Manganverbindungen (Psilomelan, Pyrolusit, Wad).

Wenn in dem letzten Falle die Absorption des Tl vielleicht durch Mn-Verbindungen erklärt werden könnte, so gibt es solche Mineralien, deren Tl-Gehalt schwer zu erklären wäre, z. B. in Hämatit (Sjögrube), in Zinkblenden, in Orthit (Arendal), Baryt (Meggen), in Schwefel (Volcano, Sizilien) und in anderen Mineralien.

Die Geschichte des Thalliums faßt Verf. in folgenden Schlüssen zusammen: Aus sauren Magmen condensiert sich Tl teils als Alumosilicat mit Glimmerkern (in Pegmatitgängen, Stockwerken), teils liefert es flüchtige Verbindungen. Schtener kommt es in Erzgängen (dann meistenteils reich an Se) vor.

Die Verwitterung genannter Körper auf der Erde liefert Chloride, Monound Polysulfide und O-Verbindungen, möglicherweise auch Sulfate und Manganite.

 $Tl ext{-}Verbindungen der Verwitterungszone}$  sind chemisch von denjenigen der inneren Teile der Lithosphäre verschieden. An der Erdoberfläche entstehen zuweilen reine  $Tl ext{-}Verbindungen$ , in der Tiefe ist Tl ausschließlich als isomorphe Beimischung vorhanden.

Ref.: Wold. Isküll.

10. G. Tschernik (in St. Petersburg): Resultate der chemischen Untersuchung von zusammen vorkommendem Mosandrit und Wöhlerit, sowie einiger Mineralien ihres Muttergesteins (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersburg 4909, (6) 3, 903—925).

Verf. untersuchte die Mineralien einer zerbrochenen Stufe unbekannten Fundortes in Norwegen (wahrscheinlich im Langesundfjord), erhalten von Wygodzew. Die Hauptmasse der Stufe besteht aus großem tafeligem Feldspat von hellgrauer Farbe. Der Feldspat ist nicht ganz rein und enthält graulichschwarze Amphiboleinsprenglinge. Spec. Gewicht der reinsten Feldspatstückehen  $D_{17}=2,626$ . Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß der Feldspat eine Verwachsung von Mikroklin mit Albit darstellt. Der Feldspat enthält noch in sehr geringem Maße Apatit, Flußspat, Kalkspat und Magnesit. Die Analyse ergab:

Dies entspricht 
$$30 SiO_2 + 5 Al_2O_3 + 2 K_2O + 3 Na_2O = 2 (K_2Al_2Si_6O_{16}) + 3 (Na_2Al_2Si_6O_{16}).$$

Der kleine Überschuß von  $R_2O$  und  $R_2O_3$  stammt wohl von den Verunreinigungen des Feldspats her.

Eläolith und seine Verwitterungsproducte. Dieses Mineral ist verschieden gefärbt (von grünlichgrau bis rötlichbraun) und an den Kanten verschieden stark durchscheinend. Fettglänzend. Bruch muschelig. Härte 5—6 (größer bei der grünlichen Varietät).

a.	grünlichgrau	es	Mineral.	Spec.	Ge wicht	
	Rötlichbraun		>>	>	» ·	2,509.
	Etwas dunk		b. »	>>	»	2,494.
		a.	b		C.	
	$SiO_2$	44,41	42,	96	41,	39
	$Al_2 O_3$	32,27	31,	99	31,	87
	$Fe_2O_3$	0,96	0,	78	0,	74
	CaO	0,29	0,	25	0,	22
	MgO	0,08	0,	05	0,	05
	$K_2O$	3,95	2,	94	4,	95
	$\tilde{Na_2}O$	17,04	14,	36	12,	73
	$H_2 ilde{O}$	0,84	5,	79	10,	36
	$F^{'}$	Spur	SI	ur.	Sp	ur
		99,84	99,	12	99,	31

Die Analyse a. ergibt:

$$SiO_2:Al_2O_3(Fe_2O_3):K_2O\left(CaO,\,MgO\right):Na_2O:H_2O=$$
 16:7:1:6:4 oder ohne Wasser

$$46\,SiO_2.7Al_2O_3.K_2O.6Na_2O = 4(Al_3Na_3Si_3O_{12}) + Al_2K_2Si_4O_{12}.$$

Die letzte Formel gehört dem Eläolith an, in dem

$$m:n=4:1.$$

Verf. schreibt die Formel des Eläoliths mit Wasser

$$\left. \begin{smallmatrix} 4 \left( A l_3 N a_3 S i_3 O_{12} \right) \\ A l_2 K_2 S i_4 O_{12} \end{smallmatrix} \right\} + H_2 O.$$

Die Analysen b. und c. weisen eine große Hydratation auf und geben keine einfachen Formeln. -

Der Mosandrit ist in den Feldspat eingewachsen und besteht aus breiten prismatischen Krystallen (bis 4,5 cm) von rotbrauner Farbe mit einem Stich in's Gelbe. Strich blaßgelb in's Braune. An den Kanten der dünnsten Splitter sehr schwach bräunlich durchscheinend. Härte 4-5. Spec. Gewicht  $D_{16}=2,986$ . Fettglänzend im Bruch; auf einigen Flächen (Spaltungsflächen?) glasglänzend. Sehr spröde. Wird von Säuren leicht zersetzt und hinterläßt gelatinöse Kieselsäure und eine kleine Menge dunkelbrauner, dem Minerale fremder Körper. Vor dem Lötrohre schmilzt das Mineral leicht zu grünlichbraunem Glase und leuchtet wie die Gadolinite.

#### (S. die Analyse auf S. 98 unten.)

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung eines der Mosandritfamilie sehr nahe stehenden Minerals. Das Mineral ist zwar kein typischer Mosandrit, auch nicht Johnstrupit oder Rinkit.

Wöhlerit. Das Mineral bedeckte als gelbe krystalline Schicht die Stufe. Es besaß Fettglanz und war fast durchsichtig; sehr spröde. Bruch kleinmuschelig. Härte  $5\frac{1}{2}$ . Spec. Gewicht ca. 3,4(5). Vor dem Lötrohre schmilzt das Mineral ziemlich schwer zum gelblichbräunlichgrauen Glase. In Säuren löslich. Aus der Analyse

$SiO_2$	30,11
$Ce_2O_3$	Spur
$ZrO_2$	18,25
$Nb_2O_5$	12,80
CaO	26,78
FeO	0,70
MnO	0,57
MgO	0,16
$Al_2O_3$ $Fe_2O_3$ $Fe_2O_3$	Spur
$Na_2O_3$	7,67
F	2,80
$H_2O$	0,26
	100,10
O = 2F	1,18
	98,92

erhält man ungefähr:  $40SiO_2 + 3ZrO_2 + Nb_2O_5 + 40CaO + 2,5Na_2O + 3F$  oder  $Si_{10}Zr_3Nb_2Ca_{10}Na_5F_3O_{42}$ , welch letztere Formel (nach Groth) dem Wöhlerit zukommt. Der Überschuß an einigen Oxyden und das Vorhandensein des Wassers deuten auf nicht volle Frische des Minerals (es war auch etwas trübe).

Ref.: Wold. Isküll.

11. B. Lindener (in Moskau): Über Luminescenz des schwefelsauren Kaliumnatriums (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 4909, (6) 3, 964—986).

Die Arbeit stellt Versuche dar, die Symmetrieclasse der luminescierenden Krystalle des genannten Salzes zu bestimmen.

Verf. wiederholte die Darstellung des Salzes nach früheren Angaben und fand, daß, wenn luminescierende Krystalle in der Mutterlauge aufgelöst werden,

100 auszüge.

die Luminescenzerscheinung sich nicht verliert; werden die luminescierenden Krystalle aber in Wasser aufgelöst, so kann bei neuer Krystallisation die Erscheinung gewöhnlich nicht hervorgerufen werden. Die Ursache liegt darin, daß das K-Na-Salz in letzterem Falle leicht in seine Componenten zerfällt.

In sehr schönen Krystalien erhielt Verf. das luminescierende Salz aus Lösungen  $2K_2SO_4:4Na_2SO_4.40H_2O$  im Exsiccator mit  $P_2O_5$ . Das Leuchten solcher Krystalle kann sogar bei Tageslicht wahrgenommen werden. Die Temperatur spielt bei der Krystallisation wahrscheinlich keine besondere Rolle, da die Luminescenz der Krystalle wie in heißer (ca. 60°), so auch in kalter Lösung (+2°) vorhanden war.

Der Anfang der Krystallisation des Salzes verläuft ohne Luminescieren der Krystalle, erst wenn schon ziemlich viele Krystalle entstanden sind, fängt das Leuchten an; das Entstehen der folgenden Krystalle wird dann von einem Funken begleitet. Die Stärke der Funken erhält im Moment größter Ausscheidung ihr Maximum und fällt danach. Die Funkenerscheinung ruft ein Knistern hervor; bei Helligkeit kann dann auch eine bedeutende Bewegung der Krystalle beobachtet werden.

Außer dieser Luminescenzerscheinung beim Entstehen der Krystalle, der Krystalloluminescenz, unterscheidet Verf. noch andere Arten der Luminescenz.

Die Krystalle des genannten Salzes luminescieren, wie Schönwald u. a. gezeigt haben, auch beim Zerdrücken (Triboluminescenz). Verf. beobachtete, daß beim Schütteln des Krystallisators und Anrühren der krystallinischen Kruste mit einem Glasstäbchen die Krystalle triboluminescieren. Diese Erscheinung kann noch mehrere Tage nach dem Verlöschen der Krystalloluminescenz hervorgerufen werden (Versuch nach 20 Tagen). Nach 2 Monaten war die Triboluminescenz erloschen. Bei gut entwickelten durchsichtigen Krystallen kann die Triboluminescenz bei Tageslicht beobachtet werden.

 $K_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$ .10 $H_2O$  wurden außer in Wasser noch in Essig-, Citronen-, Ameisen- und Schwefelsäure aufgelöst. Krystalle aus Essig- und Citronensäure leuchten beim Schütteln und Zerdrücken im Mörser stark. Krystalle aus Ameisensäure leuchten schwach und nur beim Zerdrücken. Krystalle aus Schwefelsäure triboluminescieren nach Scacchi nicht. Verf. ruft die Erscheinung hervor, indem er die Krystalle mit Filtrierpapier abtrocknet oder mit Wasser leicht abwäscht und dann schnell zerdrückt. Stark triboluminescieren solche Krystalle, von denen die Flüssigkeit tags vorher abgegossen wurde. Beim Eintauchen luminescierender Krystalle in Schwefelsäure wurde die Intensität der Erscheinung nicht vermindert.

Verf. weist noch auf eine Art der Luminescenz des Salzes — die Pyroluminescenz — hin. Verf. erhielt sie, wenn er zu der + 3° warmen Krystallisationslösung heißes Wasser zugoß. Sogleich entstanden Funken. Diese Art des Leuchtens kann entweder vor der Krystalloluminescenz oder nach ihrem Erlöschen hervorgerufen werden. Am stärksten entwickelt sich die Pyroluminescenz im Moment der Krystalloluminescenz. Mit dem Steigen der Lösungstemperatur fällt das Leuchten. Krystallo- und Triboluminescenz erklären die Erscheinung nicht: da heißes Wasser die Löslichkeit des Salzes hebt, müßte die Krystalloluminescenz schwächer werden; es ist auch keine Reibung vorhanden, weil zugegossenes kaltes Wasser keine Luminescenz erkennen läßt.

Optisch waren die Krystalle des Verfs. alle einaxig, nicht circular polarisierend. Doppelbrechung - |-.

Pyroëlektrische Untersuchungen des K-Na-Salzes stellen es zur Classe der ditrigonalen Pyramide, nicht zur ditrigonal-skalenoëdrischen Classe. Folglich sind die am Salze beobachteten Formen als obere und untere anzugeben.

$$a:c=1:1,2895.$$

Grenz	en:		Mittel:	Berechnet:	1	Kryst.:	n
$(0001):(10\bar{1}1) =$	$55^{0}49'-50$	$6^{0}16'$	$*56^{\circ}6'$			6	24
$(40\overline{4}4):(04\overline{4}4)$	48 57 49	12	49 5	490 2'	+ 3'	5	4.8
$(40\overline{4}4):(\overline{4}404)$	91 44 91	58	91 55	91 55	0	6	24
$(0001):(02\overline{2}1)$	71 18 7	1 30	74 26	71 26	0	. 5	20
$(0001):(10\overline{1}2)$	36 35 36	3 48	36 39	36 43	- 4	4	16
$(10\overline{1}2):(\overline{1}102)$	62 4 69	2 27	62 14	62 22	— 8	4	10
$(0001):(01\overline{1}4)$	19 48 20	12	20 9	20 26	15	2	4
$(0001):(01\overline{1}3)$	28 42 29	9 11	28 54	28 40	-14	4	3

Das schwefelsaure K-Na krystallisiert gewöhnlich in Zwillingen; einfache Krystalle sind ziemlich selten. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung schöner Krystalle sind die von Goßner angegebenen. Bei niedrigeren Temperaturen als die Zimmertemperatur gibt die Lösung  $2\frac{1}{2}$ —2 Mol.  $K_2SO_4$ : 4 Mol.  $Na_2SO_4$ : 40 $H_2O$  prismatische Zwillinge. Bei langsamer Abkühlung der von den Krystallen abfiltrierten Lösung entstehen auch einfache prismatische Krystalle mit  $\{0001\}, \{000\overline{1}\}, \{10\overline{1}0\}, \{04\overline{1}0\}, \{10\overline{1}4\}, \{10\overline{1}4\}, \{10\overline{1}4\}, \{10\overline{1}4\}$  und  $\{10\overline{1}4\}$ . Selten entstehen  $\{02\overline{2}4\}, \{20\overline{2}4\}$  und  $\{14\overline{2}0\}$ . Solche Krystalle sind oft vollkommen ditrigonal-skalenoëdrisch, oder die Flächen  $\{0004\}$  und  $\{04\overline{1}0\}$  sind verschieden entwickelt.

Die Krystalle des skalenoëdrischen Habitus haben {4074} oder {4070} zur Wachstumsfläche. Diese Eigenschaft hat Verf. durch Ätzfiguren und pyroëlektrisch an 45 Krystallen nachgewiesen. Die Wachstumspyramide sitzt am antilogen Pol, die Ätzfiguren auf dem Prisma sind mit ihrem spitzen Teil dem

analogen Pol zugekehrt.

Die Krystallisation bei  $+60^{0}$  gibt gleichmäßig ausgedehnte, nach der Verticalaxe etwas flache Krystalle; hier erscheint als Wachstumsfläche die Basis  $\{000\overline{4}\}$ .

Ist die Krystallisationsflüssigkeit mehrere Male durch Umkrystallisieren gereinigt, so scheiden sich prismatische (ohne {0224}, {2024} und {4420}) oder pyramidale Krystalle aus. Die prismatischen Krystalle verwandeln sich mit der Zeit in der Mutterlauge in pyramidale. Die prismatischen Krystalle triboluminescieren, die pyramidalen nicht.

Bei Zwillingen, die reicher an Formen als die einfachen Krystalle sind, spielt die Reinheit der Krystallisationslösung diejenige Rolle, daß außer  $\{02\overline{2}1\}$ ,  $\{2024\}$  und  $\{14\overline{2}0\}$  sich noch  $\{10\overline{4}2\}$ ,  $\{40\overline{2}\overline{2}\}$ ,  $\{04\overline{4}2\}$ ,  $\{04\overline{4}2\}$ ,  $\{04\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ , und  $\{04\overline{4}3\}$  nicht entwickeln. 3 Mol.  $K_2SO_4$ : 4 Mol.  $Na_2SO_4$ : 40  $H_2O$  geben fast ausschließlich  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$  und  $\{04\overline{4}\overline{4}\}$ .

Etwas mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 2 Mol.  $K_2SO_4$ : 4 Mol.  $Na_2SO_4$ : 4 0 $H_2O$  scheidet prismatische Krystalle aus; Zwillinge sind selten. Weiteres Ansäuern der Lösung ruft nur Zwillinge hervor.

Schwefelsaure Lösungen bilden hexaëderähnliche Combinationen von {1011}, {0111}, {0001} und {0001}; selten zeigen sich {0111}, {1011} oder {1010} und {0110}. Außerdem entstehen aus dieser Lösung flache Tafeln. Ebensolche Tafeln aber mit abgerundeten Kanten bilden sich aus eitronensauren Lösungen.

Die besten Tafeln krystallisieren aus wässerigen Lösungen von 4-6 Mol.  $K_2SO_4$ : 4 Mol.  $Na_2SO_4$ .10  $H_2O$ .

Ätzfiguren. Jäger erhielt an K-Na-Sulfatkrystallen Ätzfiguren: auf der Basis gleichseitige Dreiecke, auf der Pyramide (Rhomboëder) {0111} spitzwinklige gleichschenklige Dreiecke.

Verf. erprobte das Anfeuchten mit Wasser oder das Eintauchen in Wasser, Ammoniak, Amylalkohol und schwache Säurelösungen und erhielt Ätzfiguren, die nur Ätzhügel und keine Grübchen darstellten:

- 1) Auf {0001} erhielt Verf. verschieden entwickelte Ätzpyramiden; {0001} gibt dieselben Figuren (zuweilen sind sie abgestumpft); sie stehen gegen die Figuren der Form {0001} um 1800 gedreht.
- 2) Auf dem Prisma  $\{01\overline{1}0\}$  entstehen vierkantige Pyramiden; die Pyramiden bestehen aus Flächen zweier Pyramiden und eines Prismas, wahrscheinlich  $\{41\overline{2}0\}$ . Das Prisma  $\{40\overline{4}0\}$  wird ebenso angeätzt, nur sind die Figuren um  $480^0$  gedreht. Die spitzesten Winkel  $\alpha$  und  $\alpha_1$  der Atzfiguren auf mehreren Flächen der Prismen  $\{40\overline{4}0\}$  und  $\{04\overline{4}0\}$  zweier Krystalle gaben unter dem Mikroskop folgende Werte:

- 3) Das Prisma {1120} gibt undeutliche spindelähnliche Figuren.
- 4) Auf  $\{10\overline{1}1\}$  kommen gleichschenklige Trapeze zum Vorschein; gewöhnlich sind die Figuren complicierter gebaut.  $\{01\overline{1}\overline{1}\}$  hat dieselben Ätzfiguren.
- 5) {0111} weist trigonale Pyramiden auf, die mit der Kante {0110}  $\gamma = 62^{0}47'$  (Mittel aus 45 Messungen;  $59^{0}30' 65^{0}35'$ ) bilden. {1011} hat dieselben Ätzfiguren. Die Winkel  $\delta$  und  $\delta'$  der Figuren auf {0111} und {1011} eines und desselben Krystalls sind stark verschieden.

Grenzen:	Mittel:	Zahl der Mess.:
$\delta = 114^{\circ}20' - 123^{\circ}45'$	1120 0	53
$\delta' = \left\{ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	136 54	20
149 10 -157 15	153 33	30

Die Ätzfiguren auf der Basis beweisen das Vorhandensein der dreizähligen Symmetrieaxe; die Figuren auf den Prismenflächen (erster Art) und Pyramiden beweisen die Existenz von drei Symmetrieebenen und lassen die Anwesenheit von drei zweizähligen Axen zu. Die Messungen der Winkel der Ätzfiguren auf den Flächen der +- und --Formen ergeben bisweilen verschiedene Werte, die beweisen, daß die Figuren von nahen, aber nicht identischen Formen gebildet werden. Die Ursache, warum die Ätzfiguren nicht die wahre Symmetrie der Krystalle aufweisen, liegt in den Figuren selbst: sie sind Ätzhügel, also secundäre Bildungen.

Verf. untersuchte die Symmetrie des K-Na-Sulfates pyroëlektrisch nach Kundt und Bürker. Bis auf 90° erwärmte Krystalle wurden in einen Raum mit  $t^0=\pm4$ ° gebracht und hier mit den Pulvern bestreut. Prismatische Krystalle und Zwillinge gaben Bilder etwa wie die besten Turmaline und schwefelsaure Li-Salze. Am besten hafteten die Pulverteilchen an Krystallen aus Lösungen 2 Mol.  $K_2SO_4$ : 4 Mol.  $Na_2SO_4$ : 10 $H_2O$  (Exsiccator mit  $P_2O_5$ ).

Die pyramidalen Krystalle sind schwach, die tafeligen (aus  $H_2SO_4$ ) gar nicht pyroëlektrisch. Die am stärksten pyro- und triboluminescierenden Krystalle zeigen auch die stärkste Pyroëlektricität. Wie das Salz die Luminescenzeigenschaft mit der Zeit verliert, so verliert es auch die Pyroëlektricität.

Die Polarität der dreizähligen Symmetrieaxe beweist das Fehlen der zweizähligen Axen und des Centrums der Symmetrie, das Salz gehört also zur ditrigonal-pyramidalen Classe.

Ferner beschäftigt sich Verf. noch mit den Zwillingen. Pyroëlektrische Studien und Ätzfiguren weisen folgende Zwillingstypen auf.

I. Prismatische oder pyramidale Durchkreuzungszwillinge nach dem Gesetze: die Hauptaxen zweier Krystalle sind einander parallel und liefern die Zwillingsaxe; ein Krystall ist gegen den anderen um  $60^{\circ}$  gedreht. Die gemeinsame dreizählige Axe ist für den Zwilling eine sechszählige Axe. Die Zwillingsgrenze fällt oft nicht in die Prismenkante, sondern verläuft längs derselben entweder parallel oder Knicke in die Fläche machend.

II. Bei diesem Zwillingstypus bedecken sich beim Abkühlen beide Krystallenden mit Schwefel und die Mitte der Prismen mit Mennige. Die Zwillingsgrenze verläuft in der mit Mennige bedeckten Zone und ist unter dem Mikroskop sichtbar. Zwei Krystalle verwachsen so mit ihren analogen Polen, daß die +-trigonalen Prismen mit den +-Formen des anderen Krystalls, die negativen des einen mit den negativen des anderen zusammenfallen. Die Zwillingsaxe (Drehungswinkel -180°) ist senkrecht zu einer von den Prismen und erscheint als zweizählige Symmetricaxe des Zwillings. Die Individuen sind symmetrisch in bezug auf  $\{000\,\bar{1}\}$ , folglich analog den Zwillingen  $NaLiSO_4$  (Groth's Chem. Kryst. 1908, II, 328). Die Verwachsungsebene ist gewöhnlich nicht vollständig parallel der Basis.

III. Prismatische oder pyramidale Zwillinge nach den Gesetzen I und II. Die Pedione {0001} und {0001} und die Pyramide {0111} sind beim Abkühlen elektrisch positiv, die Mitte der Prismen {0110} negativ. Die Verteilung der Ätzfiguren am Zwilling erhöht seine Symmetrie bis zur Holoëdrie dest hexagonalen Systems. Solche regelmäßige Durchwachsung der Individuen ist selten; gewöhnlich ist sie sehr compliciert. Auf diesen Zwillingstypus bezieht sich wahrscheinlich die Bemerkung Scacchi's, daß die Zwillingsaxe keine bestimmte Richtung besitzt. In dem Falle, wo die Individuen einander nicht vollständig durchwachsen, färbt sich beim Bestreuen die Basis in zwei Farben.

Zu diesem Zwillingstypus gehören auch die sechsseitigen Sulfattafeln aus schwefelsaurer Lösung. Das Kundt'sche Verfahren ruft auf diesen Tafeln keine pyroëlektrischen Erscheinungen hervor.

IV. Typus (?). Erhalten aus einer zum fünften Male umkrystallisierten Lösung von 2 Mol.  $K_2SO_4 + 4$  Mol.  $Na_2SO_4 \cdot 40H_2O$ . Sehr stark pyroëlektrische Tafeln. Die Ätzfiguren wie bei Typus III, die pyroëlektrischen Eigenschaften sind aber nicht diejenigen des Typus III. Die erkaltende Tafel wird an einem Ende stark mit Schwefel, am anderen mit Mennige bedeckt; in der Mitte bleibt eine neutrale Zone, die mit der horizontalen Grenze zwischen dem oberen und unteren Teile des Krystalls zusammenfällt. Die Lage der Ätzfiguren und die Verteilung der Elektricität weist auf zwei Zwillinge nach dem Gesetz I, welche mit verschiedenen Polen zusammengewachsen sind: alle Prismen eines der beiden Zwillinge sind positiv  $\{10\bar{4}0\}$ , die des anderen negativ  $\{01\bar{4}0\}$ . Da diese Zwillinge ungewöhnlich wären, behauptet Verf. nicht die Existenz dieses Typus. Vielleicht

sind diese Zwillinge bloß Fälle vom Typus I, bei denen zwei Individuen einander so durchwachsen, daß ihre Grenze erst in der Prismenkante läuft, dann aber fast parallel der Fläche {0001} geht, um wieder in die nächstfolgende Prismenkante zu fallen. Da die Ätzfiguren wie auf den positiven so auch auf den negativen trigonalen Prismen identisch waren, konnte die Frage nicht gelöst werden.

Ref.: Wold. Isküll.

12. N. Surgunow (in Moskau): Monokline Varietät des Na-Alauns (Bull de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 1909, (6) 3, 1057-1065).

Den monoklinen Na-Alaun hat Soret dargestellt, die Gewinnungsbedingungen der Verbindung aber nicht näher untersucht. Verf. fand, daß 4) wenn die Krystallisationslösung bei  $t^0$  ca.  $20^0$  und niedriger übersättigt wurde, sich Krystalle des kubischen Systems bildeten, 2) wenn aber die Übersättigung der Lösung bei Temperaturen über  $20^0$  stattfand, monokline Krystalle entstanden. Verf. wiederholte die Versuche Soret's und fand auch hierbei, daß die Bildung der monoklinen Krystalle von der Temperatur abhängig war.

Verf. unterscheidet drei Typen der monoklinen Alaunkrystalle. Die Krystalle des ersten Typus bilden sich bei höheren Temperaturen als diejenigen der zwei anderen Typen. Diese Krystalle sind flach rhomboëderartig und bestehen aus {100} und {211}. Die Typen II und III des Verfs. sind reicher an Formen: Il zeigt außer den genannten noch {110}, III enthält dazu {211}, {310} und {010}. Die Formen {010} und {310} sind neu.

Die Ätzfiguren beweisen, daß die Krystalle des Alauns zu der prismatischen Classe gehören.

 $a:b:c=2,5101:1:0,9078; \beta=109^01'.$ Grenzen: Mittel: Berechnet: 1 n Kryst.:  $(100): (110) = 66^{\circ}42' - 67^{\circ}28'$ \*670 9' 25 7 (100):(011)75 3 — 76 3 \*75 41 3 3  $(011):(0\overline{1}1)$ 81 14 --- 81 20 \*81 17 2 2 (100): (211) 50 32 - 51 0 50 46  $50^{0}36'$ -10' 5 3  $(100): (\overline{2}44)$ 106 55 -- 107 40 107 25 **—** 3 107 22 8 6 (440):(044)45 22 -- 46 6 45 42 45 47 + 5 5 3 (440):(244)43 24 -- 43 27 43 25 43 30 + 5 3 2  $(110):(\overline{1}40)$ 45 27 -- 45 56 45 44 45 42 - 2 7 14 62 41 — 62 55 79 33 — 80 15 58 34 — 58 41 (211):(211)62 45 62 45 0 4 4  $(\bar{2}11):(\bar{2}\bar{1}1)$ 79 46 79 48 + 2 7 4 (010):(211)58 38 58 42 + 4 2 2 8 -- 50 15  $(010): (\overline{2}11)$ 50 50 12 50 5 - 7 4 3  $(044):(\overline{2}44)$ 31 37 - 31 52 31 44 31 41 **—** 3 6 3  $(044):(\overline{4}40)$ 59 50 - 59 51 59 50 59 42 - 8 3 2  $(\bar{1}10):(\bar{3}10)$ 28 30 -- 29 10 28 48 28 48 0 1.0 6  $(\bar{1}00):(\bar{3}10)$ 37 57 - 38 33 38 20 38 24 + 1 1.0 6  $(440):(\overline{2}44)$ 44 32 -- 45 26 45 0 45 0 0 7 4

Spaltbarkeit vollkommen nach {100} und unvollkommen nach {010} und {001}. Spec. Gewicht 1,765 (Mittel). Die Krystalle werden an der Luft trübe.

Die chemische Zusammensetzung des Alauns hat Soret untersucht und  $46,75\,^0/_0$   $H_2O$  gefunden. Dieses Wasser entspricht folglich nicht  $24H_2O$  oder  $23H_2O$ . Verf. hat bestimmt:

$Al_2O_3$	11,70
$SO_3$	36,24
$Na_2O$	6,95
$H_2O$	-44,97
	99,86

Die gefundenen Werte entsprechen  $Na_2Al_2(SO_4)_4.22H_2O$ .

Ref.: Wold. Isküll.

13. P. Pilipenko (in Tomsk): Selen in den Mineratien vom Altai (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 4909, (6) 3, 4443—4445).

Um in der Verbreitung des Selens und seiner Verbindungsart in den sulfidischen Mineralien des Altai-Gebirges Aufklärung zu schaffen, hat Verf. folgende Mineralien analysiert:

1. 2.	Galenit.	Bergwerk »	Tschudak. Syrjanowskji.	Spec.	Gewicht *			14,3°), 14,4°),
3.	Fahlerz.	»	Besimjanni	>	*	4,781		46,80).
		4.	2.			S	. (Mit	ttel).
	Se	1,17	1,23		Se	0,	13	
	S	12,60	13,40		S	24,	48	
	Pb	82,28	83,72		Sb	25,	71	
	Cu	1,28	0,34		As	1,	68	
	Fe	0,48	0,47		Cu	39,	4.6	
	$SiO_2$	2,02	0,48		Ag	Sp	ur	
		99,83	99,64		Fe	2,	0.0	
		, ,	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		Co	0,	23	
					Zn	4,	87	
					Sic	$0_{2}$ 0,	95	
						99,	21	

In bezug auf die Verbindungsart des Selens kommt Verf. zum Schlusse, daß es den Mineralien primärer Generation angehört. Die Frage, ob das Se nicht aus Einschlüssen (Eisenkies, Kupferkies), die in mikroskopisch kleinen Quantitäten die analysierten Mineralien verunreinigen, herstammt, verneint Verf., da die Einschlüsse qualitativ kein Se nachweisen ließen; auch der Chalkopyrit von der Syrjanow'schen Grube enthielt kein Se. Das Fahlerz ist nur von Quarz verunreinigt.

Da unter den Einschlüssen mikroskopisch auch keine Se-Mineralien vorgefunden wurden, nimmt Verf. an, daß Se isomorph zum Schwefel der Sulfide beigemengt ist.

Ref.: Wold. Isküll.

### 14. Derselbe: Über Bertrandit im Altai-Gebirge (Ebenda 1446-1448).

Bertrandit kommt im Altai-Gebirge auf dem Berge Irkutka (Tigerezkije Bjelki) vor und sammelt sich auf den Drusenwänden im Aquamarin an, füllt dessen Risse oder bedeckt ihn mit kleinen Schuppen. Er kommt selten vor (wurde nur bei einer Aquamarinstufe angetroffen).

Die Bertranditkrystalle sind bis 2-3 mm groß und dünntafelig nach {001} oder {100}, zuweilen aber prismatisch nach der verticalen Axe, folglich besitzen

sie nicht den Habitus der Bertrandite anderer Fundorte. Die Flächen des Bertrandits sind gewöhnlich mit seinem Verwitterungsproduct bedeckt, nach z gestreift und liefern beim Messen schlechte Reflexe.

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{004\}$ ,  $\{031\}$ ,  $\{430\}$ ,  $\{440\}$ . Durchsichtig, farblos. Glasglänzend. Härte 6. Spaltbar vollkommen nach  $\{140\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{004\}$ . Stark pyroëlektrisch;  $\{004\}$  ist beim Abkühlen elektrisch negativ. Spec. Gewicht 2,603 ( $t^0=45,6^0$ ) in Acetylentetrabromid. Die Analyse ergab:

 $SiO_2$   $SiO_2$  Spur Spur  $Fe_2O_3$  Spur Sp

In bezug auf Aquamarin stellt der Bertrandit ein Mineral späterer Generation dar, ob er aber ein Verwitterungsproduct des Berylls ist, bleibt zu beweisen. Der Bertrandit geht in eine weiße undurchsichtige Masse über, oder er ist mit einer gelblichweißen Haut, unter der er zerfressen erscheint, bedeckt.

Ref.: Wold. Isküll.

15. J. Samojlow (in Petrowsko-Rasumowskoje bei Moskau): Über das Wasser des Kaolinits (Bull. de l'Acad des Sc. de St. Pétersbourg 1909, (6) 3, 1137—1152).

Verschiedene Autoren sind zu nichtübereinstimmenden Schlüssen über den Charakter des Wassers im Kaolinit gekommen. Diese Anschauungen haben ihren Ausdruck in den mannigfaltigen chemischen Structurformeln, die man dem Kaolinit zuschreibt, gefunden. Indessen gibt es nur wenige Facta, um die Frage zu lösen.

Verf. untersuchte bei hohen Temperaturen das Verhalten des Wassers im Kaolinit (Nakrit) von den Zinnobergruben in Saitzewo bei Nikitowka (Donez-Becken). Der schneeweiße, feinkörnige Nakrit enthielt Zinnoberzwillinge, feine Nadeln und haarförmige Gebilde von Antimonglanz und Körner und Kryställchen von Quarz. Die verunreinigenden Einschlüsse wurden im Binocularmikroskop ausgelesen. Das reine Material bestand aus sechsseitigen Tafeln von 0.03-0.05 mm Größe. Spec. Gewicht (in Thoulet'scher Lösung bestimmt) = 2,64 ( $t^0=48.5^{\circ}$ ). Die Analyse ergab:

			Mittel aus:	Theoretisch
$Si_2O$	46,51	2	Bestimmungen	46,50
$Al_2O_3$	39,45			39,56
$H_2O$	14,10	. 3	»	13,94
	100,06			

Die Entwässerung des Kaolinits wurde im elektrischen Ofen durchgeführt. Die Temperaturen bestimmte das Galvanometer (nach Hartmann und Braun) des Pyrometers von Le Chatelier. Das Erhitzen dauerte bei jedem angewandten Temperaturintervall so lange, bis der Unterschied zweier in zwei Stunden nach einander folgenden Bestimmungen nicht größer als 0,0002—0,0003 war.

Erhitz	ungsdauer:	t <sup>0</sup>	Verlust an Wasser in <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Gesamtverlust an $H_2O$ in $^0/_0$
4	Stunden	$325^{0}$	0,34	0,34
2	»	350	-	0,34
2	»	375	0,04	0,35
2	»	400	0,07	0,42
4	»	425	0,49	0,91
28	»	450	6,21	7,12
36	»	475	3,50	10,62
28	»	500	1,57	12,19
22	»	525	0,80	12,99
2	»	550	0,04	13,03
6	»	575	0,25	13,28
6	»	600	0,18	13,46
6	»	625	0,17	13,63
4	»	650	0,07	13,70
6	>>	675	0,16	13,86
2	>	700	0,03	13,89
6	»	725	0,07	13,96
2	»	750	0,00	13,96
4	*	775	0,07	14,03

Die Resultate des Verfs. weichen stark von denjenigen von Le Chatelier ab. Dies kommt daher, daß bei den Versuchen Le Chatelier's die Temperatur sehr schnell gesteigert wurde und das Erhitzen des Kaolinits bis 770° nur ca. 6 Minuten gedauert hatte.

Verf. machte einen zweiten Versuch: er steigerte die Temperatur nach je 2 Stunden und wog die Probe. Auf diese Weise wurden in gewissem Sinne den Le Chatelier'schen gleichende Bedingungen erreicht. Die Entwässerung ging, wie zu erwarten war, so vor sich, daß bei  $525^{\circ}$  nur  $7.63^{\circ}/_{0}$   $H_{2}O$  anstatt  $42.99^{\circ}/_{0}$  entwichen waren.

Beim dritten Versuch hat Verf. die Probe so lange bei einer Temperatur erhitzt, bis eine Gewichtsveränderung nicht mehr wahrgenommen werden konnte.

Jetzt entwich das Wasser auf folgende Weise:

Erhit	zungsdauer:	to	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> des entwichenen Wassers:	Gesamtver- lust in <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
6	Stunden	3250	0,69	0,69
2	>>	350	0,02	0,74
2	*	375	0,04	0,75
6	»	400	0,35	1,10
10	»	425	2,75	3,85
146	»	450	7,92	11,77

Also verlor der Nakrit 5 seines Wassers schon bei 4500.

Die Resultate des Verfs, treffen ziemlich gut mit den von Wülfing erhaltenen Zahlen zusammen.

Verf. zieht den Schluß, daß das Entwässern des Kaolinits bei gegebenen Bedingungen keine scharfen Temperaturunterschiede, bei welchen verschiedene Teile des Wassers entweichen, aufweist.

Nimmt man an, daß nach dem Entweichen eines Wassermoleküls die hypothetische Verbindung  $H_2Al_2Si_2O_8$  mit einem anderen Charakter des Wassers,

als im Kaolinit, zurückbleibt, so muß man annehmen, daß die Entwässerung dieses Korpers bei Temperaturen ganz nahe denjenigen anfängt, bei welchen das erste Molekül sieh verflüchtigte. Die Versuche bei erwähnten Bedingungen lassen den Unterschied nicht erkennen. Von der Verbindung  $H_2Al_2Si_2O_8$  bemerkt Verf., daß sie nicht stabil sein dürfte. Dafür spricht die Abwesenheit einer solchen Alumokieselsäure in der Natur, wenn man den noch zweifelhaften Rectorit ausschließt.

16. W. Vernadsky (in Moskau': Über Isomerie in der Gruppe der Alumo- und Ferrisilieate Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 1909, (6) 3, 4183—1202).

Verf. beschäftigt sich schon lange mit der Frage über die chemische Constitution der Silicate. Seine Schlüsse basieren auf chemischen Umwandlungen, die teils im Laboratorium hervorgerufen werden, meistenteils aber in der Erdkruste vor sich gehen. Auf Grund dieser Umwandlungen unterscheidet Verf. einfache Silicate und Alumo- (und Ferri-) silicate diese Zeitschr. 1901, 34, 37). Die einfachen Silicate sind hauptsächlich Derivate der Ortho- und der Metakieselsäure. Unter den Alumosilicaten finden sich Verbindungen verschiedener chemischer Function: Anhydride Sillimanitgruppe), Fluoranhydride (Topas, Hydrate Gruppe der Kaoline) und Salze. Der Charakter der chemischen Umwandlung einiger Hydrate und Salze zeigt, daß in ihnen Elemente und Elementgruppen auftreten, die nicht die Function der Salze und Hydrate besitzen. Solche Verbindungen bezeichnet Verf. als Additionsproducte zu Hydraten und Salzen.

Die weitere Untersuchung der Alumo- (Ferri-, Chromi- usw.) Silicate führte Verf. dazu, daß unter diesen Verbindungen besonders zwei große Gruppen festgestellt werden konnten. Die erste Gruppe liefert bei der Verwitterung Kaoline, ihre Glieder können synthetisch aus Kaolinen hergestellt werden und ineinander übergehen. Zu dieser Gruppe gehören die Salze der Kaoline und ihre Additionsproducte; sie besitzen alle einen cyklischen Kern  $H_2Al_2Si_2O_5$ , der den Namen Kaolinkern« oder »Muscovitkern« führt. Von den übrigen Alumosilicaten bilden die besser untersuchten die zweite Gruppe, die Chloritgruppe. Die Säure der

Chloritmineralien schrieb Verf. früher OH-Al<0>Si<0>Al-OH.

In der vorliegenden Arbeit teilt Verf. die letzte Gruppe in zwei Teile: Chloritoide und Chlorite. Die Chloritoidgruppe stellt die Salze (und ihre Additionsproducte der oben structurell geschriebenen Säure  $Al_2SiO_4(OH)_2$ 

$$[Al_2SiO_5 -_n(OH)_{2n}$$
 in Verfs. Mineralogie 1912, II. Teil, 483]

dar. Die Chlorite sind viel complicierter und werden als Gruppe polybasischer Salze und Additionsproducte der Säuren  $Al_2Si_{2+m}O_{7+2m-n}(OH)_{2n}$  augenommen.

Außer den drei besprochenen Gruppen weist Verf. auf eine neue Alumosilicatgruppe hin, die in eigentümlicher Beziehung zu den Alumosilicaten mit Glimmerkern steht. Diese Beziehung erinnert an Isomerieerscheinungen.

Unter Isomerie versteht Verf. nur den Fall der chemischen Verschiedenheit zweier Verbindungen von einem und demselben  $^0$  -Gehalt, die zu verschiedenen Gruppierungen derselben Atome führen. Wie die Alumosilicate, so stehen auch ihre isomeren Verbindungen nicht für sich, sondern bilden Gruppen structurell verwandter Körper. Die Erscheinungen der Polymorphie, Allotropie, Polymerie usw. läßt Verf. außer Betracht.

Bei Alumosilicaten mit Glimmerkern kann die Isomerie, ohne den Kern zu verändern, nur bei den Additionsproducten zum Ausdruck kommen (in einfachen Salzen müßte die Isomerie Verbindungen mit Kernzerfall liefern).

Die Additionsproducte zum Kaolin- oder Glimmerkern bezeichnet Verf. allgemein

Die möglichen Additionsproducte wären also

$$(M_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n})^p \cdot A,$$
 (I)  $(M_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n})^p \cdot 2A.$  (II)

Verf. bespricht den Fall mit n = 0.

Der möglichen Isomeriearten in bezug auf diese Körper wären drei: 1) die Isomerie der Symmetrie, 2) die Isomerie der Element-(Metall-)versetzung und 3) die Isomerie der Gruppenversetzung.

4. Isomerie der Symmetrie ist nur bei Typus I möglich, denn nur er kann entweder asymmetrisch, z. B.  $H_2Al_2Si_2O_8$ .  $H_2O$ , oder symmetrisch —  $H_2O$ .  $H_2Al_2Si_2O_8$ .  $H_2Al_2Si_2O_8$ .  $H_2O$  — auftreten. Der letzte Fall deckt sich mit Typus II.

Diese Isomerieerscheinung ist aus der Natur nicht bekannt; möglich ist, daß nur symmetrische Gruppierungen stabil sind und es keinen Typus I gibt.

2. Zur Isomerie der Elementversetzung gehören die isomeren Structuren

$$\begin{array}{ll} (M_2Al_2Si_2O_8)^p \cdot RX & \text{und} \\ (R_2Al_2Si_2O_8)^p \cdot MX. \end{array}$$

Bei p = 1, verwandelt der Fall sich z. B. in

$$M_2Al_2Si_2O_8 \cdot R_2O$$
  
 $R_2Al_2Si_2O_8 \cdot M_2O$ .

Verf. hält es für möglich, daß dieser Fall der Isomerie durch die Mineralien

Lawsonit: 
$$CaAl_2Si_2O_8$$
.  $2H_2O$  und Hibschit:  $H_2Al_2Si_2O_8 < \frac{CaO}{H_2O}$  vertreten ist.

3. Isomerie der Gruppenversetzung ist nur dann möglich, wenn die Elemente der Gruppe A selbst als Kern auftreten und Additionsproducte abgeben können:

$$(M_2Al_2Si_2O_8)^p \cdot A$$
 und  $(A)^p \cdot M_2Al_2Si_2O_8$ .

Nur der Fall p=1 dürfte existieren, da bloß in solchem Falle der  $^0/_0$ -Gehalt zweier Glieder verschiedener Structurreihen ein und derselbe bleiben würde; A muß eine bestimmte Structur besitzen.

Verf. sieht die Isomerie der Gruppenversetzung in Alumosilicaten, die die chemische Zusammensetzung der Granate haben. Nach den Untersuchungen

von Brogger, Backstrom und Morozewicz kann die Granatformel geschrieben werden: M"Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · M<sub>2</sub>"SiO<sub>4</sub>.

Die Formel der Granatisomeren wurde sich dann durch  $M_2''SiO_4$ .

 $M''Al_2Si_2O_8$  ausdrücken (A könnte auch  $M_2''SiO_6$  sein).

In der Natur gibt es bisher solche Isomere nicht. Es existieren aber zu derselben natürlichen Reihe gehörige Mineralien, das sind:

1. Melilith 
$$(Ca_2SiO_4)^p \cdot q \, CaAl_2Si_2O_8$$
  $p=3, 5.$   $q=1, 2.$ 
2. Gehlenit  $Ca_2SiO_4 \cdot CaAl_2SiO_6 \cdot (Fe_2SiO_4)^p < \frac{H_2O}{CaFe_2Si_2O_8}$   $p=2.$ 

Die Eigenschaften dieser Körper sind stark von den Additionsproducten zum Glimmerkern verschieden und nähern sich den Eigenschaften der Additionsproducte zu  $M_2''SiO_4$ . Ref.: Wold. Isküll.

17. G. Tschernik in St. Petersburg. Resultate der chemischen Untersuchung eines Uranminerals von der Insel Borneo (Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersburg 4909, (6) 3, 4203—4242).

Unter den Mineralien, die der Assistent-Resident der Stadt Martapoera dem Verf. im Jahre 1908 übergab, befand sich auch ein uranhaltiges Mineral. Von dem Fundort desselben hat Verf. erfahren, daß es aus der Residentschaft SO-Borneos herstamme. Das Mineral ist gut krystallisiert und stellenweise von einem hellen Glimmer durchwachsen. Seine Krystalle sind eisenschwarz; der Strich ist etwas heller. Bruch splitterig; Härte 5—6; Spec. Gewicht (vor der Reinigung des Materials)  $D_{16}=8,932$ , nach dem Bearbeiten mit schweren Flüssigkeiten  $D_{16}=9,057$ . Stark radioactiv. Vor dem Lötrohre unschmelzbar, wird aber dunkel schmutziggrün. Salz- und Schwefelsäure üben eine schwache Wirkung aus,  $HNO_3$  greift stärker an.

Die Analysen (I. und II.) des Minerals führten auf Bröggerit und Verf. sah sich genötigt, auch eine neue Analyse des bekannten Bröggerits von Moss in Norwegen (III.) auszuführen.

	O44;			
	1.	II.	Mittel:	III.
Spec. Gew.	9,059	9,056	9,057	9,04
$SiO_2$	0,77	0,76	0,765	0,76
$UO_3$	40,95	40,88	40,915	41,33
$UO_{2}$	41,24	41,15	44,495	38,74
PbO	8,54	8,49	8,500	8,39
$ThO_2$	5,03	5,00	5,015	5,03
$Y_2O_3$	1,56	1,57	1,565	2,64
CaO	0,48	0,18	0,18	0,35
FeO	0,94	0,90	0,905	4,12
$Bi_2O_3$	Spuren	-	Spuren	Spuren
MgO	» ·	Spuren	»	»
CaO		>>	» ,	-
$H_{2}O$	0,52	0,52	0,520	0,85
	99,67	99,45	99,560	99.15

Der Bröggerit von Borneo besteht also aus:

$$4 SiO_2 + 45 UO_3 + 48 UO_2 + 12 PbO + 6 ThO_2 + 2 Y_2O_3 + CaO + 4 FeO + 9 H_2O + Spuren von Cu, Bi, Mg.$$

Die Oxyde erhalten folgende Gruppierung:

$$12[UPb(O_6U)] + 6[U_2Th(O_6U)_2] + 2[U_3Y_2(O_6U)_3) + 6[U_3(O_6U)_2] + [CaO.3UO_3.3SiO_2.9H_2O] + [4FeO.SiO_2],$$

die von der Blomstrand'schen Formel etwas abweicht, da der Bröggerit von Borneo sich von demjenigen aus Norwegen durch einen Überschuß an Uranaten unterscheidet.

Das in der Analyse angegebene  $Y_2O_3$  enthält Ce-Erden, etwa  $Y_2O_3$ :  $Ce_2O_3=5$ : 4. Für die Ce-Erden gilt ungefähr das Verhältnis:

$$Ce_2O_3: La_2O_3: Nd_2O_3: Pr_2O_3 = 8:5:4:2.$$

Ref.: Wold. Isküll.

18. A. Fersmann (in Moskau): Beiträge zur Mineralogie der Insel Elba (Bull. de la Soc. des Natur. de Moscou 1909, 23, 94—139; deutsches Résumé).

Verf. bespricht in dem Aufsatze die von ihm beobachteten Mineralbildungsprocesse auf der Insel Elba. Besonders werden hervorgehoben die genetischen und paragenetischen Beziehungen; im Zusammenhange mit der näheren Beschreibung einzelner Processe werden auch die Mineralien geschildert.

Die Einteilung der Insel in drei oro- und geographisch verschiedene Teile läßt sich auch bei den mineralbildenden Processen verfolgen.

Im westlichen Teil der Insel sind besonders wichtig die Processe des Endo- und Metamorphismus des Granitmassivs. Die Processe des Endomorphismus bestehen in der Differentiation des Magmas an den Contactgrenzen und in der Ausbildung von Pegmatit- und Aplitgängen. Die Bildung der Pegmatitgänge zerfällt in zwei Phasen, von denen die erste magmatischer, die zweite hydrothermaler Natur ist.

Der durch das Granitmassiv bewirkte Metamorphismus der Nachbargesteine besteht in verschiedenartig gestalteter Änderung dieser Gesteine und in der Bildung von Gängen mit Contactmineralien. Zu den Veränderungserscheinungen gehört die Marmor- und Serpentinbildung und das Entstehen krystalliner Schiefer. Von den Contactmineralien der Gänge werden Granat, Vesuvian, Epidot u. a. genannt. Besonders ausgeprägt sind die Contacterscheinungen bei Collo di Palombaia. Die Bildung der Quarze wird hier durch die Wirkung saurer magmatischer Lösungen auf Kalkstein erklärt.

Die Zersetzung der basischen Gesteine durch infiltrierende Gewässer verursacht die Entstehung von Magnesit, Opal, Asbest (Chrysotil) u. a. M.

Im mittleren Teil der Insel kommen in Betracht die Contactprocesse von sauren und basischen Eruptivgesteinen und die Verwitterungserscheinungen in diesen. So bildet sich Quarz in bedeutenden Mengen auf der Grenze der Granitporphyre mit den Macignoschichten. Zu den Contactmineralien der basischen Gesteine gehören: Pyrosklerit, Chonikrit, Granat, Epidot und andere Mineralien. Von Infiltrationsprocessen stammen Asbest, Epidot, Opal und Aragonit her.

Der östliche Teil der Insel enthält die vom Verf. ausführlich beschriebenen Hämatitlager. Der Hämatit ist hydrothermalen Ursprungs. Zwischen der

Bildung der Eisenglanzmassen und den sauren magmatischen Ausscheidungen der Ostküste der Insel findet Verf. keinen unmittelbaren Zusammenhang.

Die pyroxen-ilvaïtischen Gesteinsmassen und die Hämatitlager sind als Resultat räumlich und genetisch verschiedener Processe zu betrachten; der Hämatit ist der ältere. Bei Capo Calamita z.B. hat das pyroxen-ilvaïtische Gestein den Eisenglanz bei unmittelbarer Berührung in Magnetit verwandelt.

Die Richtung der tektonischen Processe ist auf der Insel eine meridionale und stimmt mit der Dislocationsspalte, die die Insel vom Festlande trennt, überein.

Zum Schluß wird das Verzeichnis der vom Verf, auf der Insel beobachteten Mineralien mit den Fundortsangaben (zum Teil neue Vorkommen) gegeben.

Ref.: Wold. Isküll.

19. S. Weyberg (in Warschau): Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der gesteinsbildenden Glimmer (Bull. — Iswestija — der Univers. Warschau 1909, 4—5, 1—4; 1—107).

In dieser chemisch-petrographischen Arbeit macht sich der Verf. zur Aufgabe, festzustellen, wie sich die Massenwirkung in der Zusammensetzung der Biotite ausdrückt und welchen Gesteinen dieser oder jener Biotittypus zukommt. Die Glimmer wurden (hauptsächlich aus den Graniten des Tatragebirges) durch schwere Lösungen vom Gestein getrennt und analysiert.

Aus dem Vergleich einer Anzahl Analysen zieht Verf. den Schluß, daß ein Gestein mit großem RO-Gehalt Biotit enthält, der reich an  $R_2O$  und  $R_2SiO_4$  ist.

Auf Grund eigener Untersuchungen und Publicationen anderer Autoren teilt Verf. alle Biotite in vier Gruppen:

- 1) Die Glimmer »quarzhaltiger Gesteine« haben sehr verschiedene Verhältnisse  $Fe_2SiO_4: Mg_2SiO_4$  von FeO: MgO=50:1 bis 1:4,6. Das Verhältnis  $RO_2: R_2O_3$  ist, nach Abzug des Orthosilicates, ziemlich constant und = 2.
- 2) und 3) (2. Syenit-Diorit-Gesteine und Lamprophyre, 3. Basalte und ihnen verwandte Gesteine); diese enthalten mehr Alumo- als Ferrisilicat, Mg-Orthosilicat mehr als Fe-Orthosilicat und sind überhaupt reich an Orthosilicat.
- 4) Die Glimmer der Eläolith-Syenite zeigen schwankende Verhältnisse des Alumo- zum Ferrisilicat; sie sind reicher an  $Fe_2SiO_4$  als an  $Mg_2SiO_4$ . Das Verhältnis Orthosilicat: Alumosilicat ist eine kleine Zahl.

Die chemische Zusammensetzung der Biotite hängt nur von den Quantitäten der Fe- und Mg-Verbindungen ab. Ein Überschuß an Quarz, Korund und Nephelin übt auf die Zusammensetzung der Biotite keinen Einfluß aus.

Ref.: Wold, Isküll.

# VII. Über die Luminescenzerscheinungen in Krystallen.

Von

#### A. Pochettino in Sassari.

Die Luminescenzerscheinungen in Krystallen bieten ein dreifaches Interesse: ein physikalisches, denn sie können gewisse Rückschlüsse auf die Schwingungsvorgänge der lichtemittierenden Teilchen gestatten: obwohl es hierbei ganz unentschieden bleibt, welche Gebilde es sind, die leuchtend schwingen, wird man wenigstens etwas über den Einsluß herleiten können, welchen die Molekularstructur auf diese Schwingungsvorgänge ausübt; ein chemisches, denn nach den neuesten Untersuchungen scheint die spectroskopische Beobachtung des Luminescenzlichtes in gewissen Fällen viel größere Empfindlichkeit zu haben als die anderen Mittel zur qualitativen Analyse der Zusammensetzung eines Körpers; endlich ein mineralogisches; die Mannigfaltigkeit der Erregungsarten, welche jeden Ort im Krystalle zu einer Lichtquelle zu machen gestattet, erlaubt die Untersuchung in gut definierten Gebieten auszuführen; das Verhalten der Mineralien gegen die verschiedenen Erregungsarten wird neue individuelle Eigenschaften zur Kenntnis bringen, wird Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der inneren und oberslächlichen Structur, auf die chemische Zusammensetzung, auf Herkunft und vielleicht noch auf die Bildung der Mineralien gestatten.

Trotzdem das Studium der Luminescenzerscheinungen der Krystalle aus den angeführten Gründen von großer Wichtigkeit ist, sind die bisher erhaltenen experimentellen Daten gering und auch nicht in Übereinstimmung miteinander. Daher habe ich eine zusammenhängende Untersuchung zahlreicher Krystalle trotz folgender zwei Schwierigkeiten unternommen: einerseits die Notwendigkeit, die Untersuchung in großem Maßstabe an ganzen Gruppen von Mineralien auszuführen, andererseits die Seltenheit brauchbarer Krystallindividuen. Zahllose Hemmnisse wurden durch die Liebenswürdigkeit der Herren Proff. Lewis, Groth und Zambonini aufgehoben, und ich erfülle hier die mir angenehme Pflicht, ihnen aufs wärmste zu danken.

Wenn man irgend einen Punkt im Krystall zu einer Lichtquelle macht, muß natürlich die von dort aus stattfindende Lichtausbreitung den gewöhnlichen Gesetzen der Lichtfortpflanzung in Krystallen folgen; so muß man selbstverständlich bei der Prüfung eines Krystalles, z. B. auf polarisierte Fluorescenz, auf einen eventuell vorkommenden Pleochroïsmus desselben Rücksicht nehmen; deshalb hat Sohncke seine bekannten Untersuchungen hauptsächlich an nichtpleochroïtischen Krystallen ausgeführt. Bei der Beobachtung der durch Kathodenstrahlen erregten Luminescenz darf man auf Pleochroïsmus keine Rücksicht nehmen, da dieselbe nur von der Oberfläche ausgeht. Deshalb habe ich vorzüglicherweise die Kathodenstrahlen als Luminescenzerreger benutzt, die mir nachfolgende Vorteile boten: 4) Erregung einer bestimmten Region auf dem Krystalle, 2) Möglichkeit, auch undurchsichtige Krystalle zu untersuchen, 3) fast ganz allgemein intensivere Luminescenzerregungsfähigkeit. Nichtsdestoweniger versäumte ich nicht, soweit es durchführbar war, alle bekannten Erregungsmethoden an demselben Krystall zu verwenden, um deren Wirkungsweise vergleichen zu können. Die Krystalle wurden in einer geeigneten Vakuumröhre (ähnlich einer Braun'schen Röhre) auf einem, das der Kathode gegenüberstehende Ende der Röhre verschließenden Glasstöpsel so befestigt, daß der Reihe nach verschiedene Krystallflächen von den Kathodenstrahlen getroffen werden konnten. Das Luminescenzlicht trat durch eine seitlich eingesetzte planparallele Glasplatte aus und wurde mittelst eines entsprechend modificierten Polarisations-Spectrophotometers auf seinen Polarisationsgrad und auf seine Beschaffenheit untersucht; wegen der experimentellen Anordnung bei dieser und bei den anderen Erregungsarten sei auf die Originalabhandlungen 1) verwiesen.

Von den untersuchten 78 Mineralien (im ganzen 347 Krystalle) zeigten 18 in gar keinem Fall Luminescenz; sämtliche andere, also 60, wurden durch Kathodenstrahlen erregt, 23 durch Anodenstrahlen; 20 zeigten Photophosphorescenz, 14 Thermoluminescenz, 8 Fluorescenz, 4 Triboluminescenz, 3 Elektroluminescenz.

Das von den doppeltbrechenden Krystallen ausgesandte Kathodoluminescenzlicht ist sehr oft mehr oder weniger polarisiert: hier folgt eine Zusammenfassung der gewonnenen Resultate; in Klammern ist die Farbe der Luminescenz angegeben.

<sup>4)</sup> Rendiconti R. Accademia Lincei, Roma, 4904, 13, 301; Ibidem, 4905, 14, 505; Ibidem, 4905, 14, 220. Nuovo Cimento, 4909, (5), 18, 4; Ibidem, 4914, (6), 1, 4.

#### Tetragonales System. Es zeigen:

- 1) Polarisation parallel der c-Axe: Apophyllit von Naalsoë (hellblau), Poonah (hellblaurötlich); Kassiterit von Perak, Schlaggenwald, Cornwall, Graupen (sämtliche grün); Wulfenit von Moldawa (grün); Anatas von Mattogrosso (grün); Zirkon vom Ilmengebirge (gelb); Idokras von Ala [Piemont] (rotviolett).
- 2) Polarisation senkrecht zur c-Axe: Apophyllit vom Harz (hellblau); Phosgenit von Monteponi (grünlichhellbau); Rutil von Limoges hellblau); Scheelit von Traversella (hellblau).
- 3) Dichroïsmus: Zirkon von Ceylon, N. Carolina, Langesundfjord (gelblichweiß: blau).
- 4) Keine Polarisation: Apophyllit von Utö (hellblau); Zirkon von Caldas (weiß).

### Hexagonales System. Es zeigen:

- 1) Polarisation parallel der c-Axe: Hanksit von S. Bernardino (dunkelblau); Apatit aus dem Untersulzbachtal (grünlichgelb); Beryll von Elba und Schaitanka (hellblau).
- 2) Polarisation senkrecht zur c-Axe: Milarit (farblos) aus dem Val Giuf (grün).
- 3) Dichroïsmus: Milarit (lichtgrün gefärbt) aus dem Val Giuf (hellblau: violett).
  - 4) Doppelte Luminescenz: Greenockit von Renfrewshire.
  - 5) Keine Polarisation: Beryll von Elba (rot).

#### Rhomboëdrisches System. Es zeigen:

- 1) Polarisation nach der Hauptaxe: Phenakit vom Mt. Antero und Framont (dunkelblau); Zinnober von Almaden (blau); Quarz von Compostella (rötlichgelb).
- 2) Keine Polarisation: Kalkspat von 21 verschiedenen Fundorten (siegellackrot); Korund von Ceylon (hellblau) und von Brasilien (rot); Dolomit von Binn und Filipstad (rot); Magnesit von Piemont (orangerot); Spartaït aus N. Jersey (rot); Willemit von Franklin und Altenberg (grün); Phenakit von Colorado (dunkelblau); Chabasit (grünlich-blau); Quarz (farblos) von Sardinien (hellblau).

## Rhombisches System. Es zeigen:

4) Polarisation parallel der c-Axe: Anglesit von Monteponi (blauviolett); Cerussit von Sardinien (grünlichhellblau): Danburit aus dem Val Platz und vom Scopi (hellblau); Strontianit vom Harz (gelb) und von Hamm (hellblau); Aragonit (blau).

- 2) Polarisation senkrecht zur e-Axe: Calamin von Sardinien und Nertschinsk (grünlichhellblau); Enstatit von Bamle (rotgelblich); Baryt von Cumberland (dunkelblau) und Westmoreland (violett); Danburit von Russell (grünlichblau).
- 3) Keine Polarisation: Gölestin aus Tirol (hellblau); Chrysoberyll von Ceylon (hellblau); Ilvaït von Elba (ziegelrot): Leukophan von Brevig (gelblichrot).

#### Monoklines System. Es zeigen:

- 1) Polarisation parallel der c-Axe: Augit vom Vesuv (grünlich); Epidot von Oisans (gelblichgrün); Glauberit von Villa Rubia gelb; Lepidolith von Pala (dunkelrot); Sanidin von Mt. Somma und Drachenfels (hellblau); Tremolit von Gouverneur (gelb); Diopsid vom Rotenkopf (orangegelb).
- 2) Polarisation senkrecht zur e-Axe: Brucit von Lancaster Co. (hellblau); Chondrodit von Brewster (orangerot); Kunzit von Pala und Temecula (orangerot); Muscovit von Catawba (hellblau); Schefferit von Längbanshyttan (hellblau); Spodumen von Alexander Co., Brasilien, Rincon (rotgelblich); Wollastonit aus Finnland, vom Vesuv, Cziklova, Chiapas, Odenwald (gelb); Diopsid aus dem Fassa-Tal (rot).
- 3) Doppelte Luminescenz: Diopsid von Ala, Testa Ciarva [Piemont], Dekalb (orangegelb: scharlachrot); Spodumen von Rincon und Temecula (orangerot: rötlichviolett); Feldspat vom Drachenfels, Mte. Somma, Elba, Striegau (rötlichgelb: hellblau).
- 4) Keine Polarisation: Diallag (ziegelrot); Leadhillit von Sardinien (rötlich, grün, blau); Pectolit von Lendalfoot (gelb); Sahlit aus Schweden (orangerot); Harmotom (grün); Sphen aus Tirol (grün).

Bei diesen Untersuchungen beobachtete ich zwei neue bis jetzt unbekannte Erscheinungen: die doppelte Luminescenz und den Dichroïsmus.

Bei der doppelten Luminescenz besitzt das von verschiedenen Flächen oder Flächenteflen emittierte Licht verschiedene Farbe, verschiedene Dauer des Nachleuchtens nach Unterbrechung der Erregung und ist manchmal noch nach verschiedenen Richtungen polarisiert. Am einfachsten gestaltet sich die Erscheinung bei dem Greenockit von Renfrewshire. Die Flächen 1)  $\{04\overline{4}0\}$  emittieren ein blaugrünliches, starkes, parallel der Pyramidenaxe um  $50^{\circ}$  polarisiertes Licht, während die Flächen der Form  $\{40\overline{4}1\}$  ein hellblaues, mittelstarkes, senkrecht zur Pyramidenaxe um  $20^{\circ}$  polarisiertes Licht aussenden.

Beim Disthen stellt sich die doppelte Luminescenz verschieden ein je

<sup>1)</sup> a:c=1:0,8109.

nach dem Fundorte des untersuchten Krystalles: Schwarzer, undurchsichtiger Disthen von Delaware Co. luminesciert im Kathodenrohr grün eher als die Glaswandung; das emittierte Licht besitzt ein aus einer Bande ( $\lambda = 0.56$ bis 0,48) bestehendes Spectrum, ist etwas nachleuchtend und parallel der z-Axe um 20% polarisiert: nach und nach mit dem Fortschreiten der Evacuierung wird dieses Licht hellblau, dunkelblau und endlich rotviolett: jetzt besteht sein Spectrum aus drei Banden, deren Grenzen bezw.  $\lambda = 0.74$ -0.68;  $\lambda = 0.64 - 0.58$ ;  $\lambda = 0.56 - 0.40$  sind; diese drei Banden haben ganz verschiedene Eigenschaften: die beiden ersten sind fast senkrecht zur e-Axe1) um 100/0 polarisiert, während die dritte fast parallel derselben Axe um 50% polarisiert ist und nach Unterbrechung der Erregung merklich nachleuchtet; die beiden ersten treten bei höherer Temperatur besser hervor und erfordern eine stärkere Erregung, während für die dritte das Gegenteil der Fall ist. Ganz ähnlich ist das Verhalten von vier Krystallen vom Mte. Campione und von verschiedenen Stücken von Cyanit von Windham, nur sind bei letzteren die beiden ersten Banden, besonders die erste, nur in dem von einigen Punkten der Krystalloherfläche emittierten Lichte vorhanden, sodaß man denken kann, daß hier lichtemittierende Centren zweier Arten vorhanden sind, die einen ganz gleichförmig auf der ganzen Oberfläche, die anderen nur in vereinzelten Teilen der Oberfläche verteilt. Durchsichtiger grüner Cyanit vom North Fock River emittiert nur eine violettrötliche Luminescenz, die senkrecht zur z-Axe um 4000 auf (400) und (010) und um 25 % auf {110} polarisiert ist.

Beim Orthoklas ist die eine Luminescenz gelbrötlich, schwach und nachleuchtend, die andere hellblau ( $\lambda=0.68-0.40$ ), stark und nicht nachleuchtend. Die erste kommt bei allen untersuchten Krystallen vor: aus dem Fleims-Tal, von Baveno, Drachenfels, Mt. Somma, Elba, Caprera, Striegau, Asinara, Fichtelgebirge. Auf dieser ersten gelbrötlichen superponiert sich die zweite hellblaue Luminescenz manchmal auf der ganzen Oberfläche des Krystalles wie bei denjenigen vom Drachenfels, Mte. Somma, Striegau, manchmal nur auf bestimmten Flächen wie bei einem Krystall von Elba, bei dem die hellblaue Luminescenz auf (140)²), (144), (004) und auf einem Teil der (040) vorkam, während von (430) nur das gelbrötliche Licht emittiert wurde, manchmal endlich nur in vereinzelten kleinen Flächenteilen wie beim Orthoklas von Caprera. Die Orthoklase aus dem Fleims-Tal, von Baveno und Fichtelgebirge emittieren nur die gelbrötliche Luminescenz.

Beim Spodumen und bei dem Kunzit sind die Eigenschaften der emittierten Lichtarten folgende: die eine orangegelb mit langdauerndem (bis 5') Nachleuchten ist senkrecht zur e-Axe<sup>3</sup>) polarisiert, die andere

<sup>4)</sup>  $\alpha:b:c=0.899:4:0.709$   $\alpha=90023', \beta=100018', \gamma=10601'.$ 

<sup>2)</sup> a:b:c=0.6585:1:0.5554  $\beta=630.56'.46''$ .

<sup>3)</sup> a:b:c=1,1238:4:0,6355  $\beta=110028'$ .

ist rötlichviolett, parallel zur z-Axe polarisiert und zeigt kein Nachleuchten. Sehr eigentümlich ist die Verteilung dieser Luminescenzen an drei Contactzwillingen (nach {100}), die ich untersuchen konnte. Bei einem von Rincon sind beide gleichförmig verteilt auf (110), (130), (010), sodaß, wenn man das analysierende Nicol um 900 dreht, die durch dasselbe beobachtete Luminescenzfarbe von Orangegelb in Rötlichviolett wechselt auf (100) und (221) wird nur das orangegelbe Licht emittiert. Das eine Ende (nach der z-Axe) des Krystalles, das den Habitus einer Rinne hat und von Corrosionsflächen gebildet ist, emittiert nur die orangegelbe Luminescenz, das andere im Gegenteil auch die rötlichviolette. Bei einem farblosen, durchsichtigen Kunzit von Temecula tritt das orangegelbe Licht auf der stark nach der z-Axe gestreiften Fläche (400) jedes Individuums hervor; an dem der Fläche (410) entsprechenden Rande und am anderen unregelmäßig gestalteten Rande, der den Flächen (110) und (010) entsprechen würde, werden beide Luminescenzen gleichzeitig emittiert. An einem anderen, etwas rosagefärbten Kunzit desselben Fundortes werden auch die beiden Luminescenzen gleichzeitig emittiert, doch sind sie, jede nach ihrer Richtung, stark polarisiert, sodaß, wenn der Hauptschnitt des Analysators zur e-Axe senkrecht ist, das durch dasselbe beobachtete, von den Formen (211), (711), (18.1.1) emittierte Licht rötlich violette Farbe hat und dasjenige der Form (100) orangegelb ist; wenn dagegen der Analysatorhauptschnitt parallel ist, besitzt das durch das Nicol beobachtete von (100) emittierte Licht orangegelbe Farbe und ist sehr stark, während das von den anderen drei Formen emittierte Licht rötlichviolett ist. Das gilt für beide Individuen; wenn man aber das von den das Ende des Krystalles bildenden Corrosionsslächen emittierte Licht beobachtet, so unterscheiden sich die den zwei Individuen gehörigen Teile sehr scharf, indem das durch das Nicol beobachtete Licht, je nach dessen Hauptschnittstellung, rötlichviolett für das eine Individuum, wenn es für das andere orangegelb ist, oder umgekehrt.

Wo aber die doppelte Luminescenz schärfer und vollkommener auftritt, das ist beim Diopsid von Ala (Piemont): das eine Licht ist gelb, schwach, nur beim hohen Vakuum hervortretend und parallel der z-Axe²) kaum merklich polarisiert, das andere dagegen ist scharlachrot (sein Spectrum erstreckt sich von  $\lambda=0.65$  bis  $\lambda=0.57$  mit einem ausgeprägten Maxi-

<sup>4)</sup> Es scheint, daß diese an beiden Individuen hervortretenden Formen noch nicht beobachtet worden sind. Herr Prof. Zambonini, der dieselben untersuchte, hat ihnen auf Grund folgender Messungen die referierten Zeichen gegeben:

mum von  $\lambda = 0.65$  bis  $\lambda = 0.60$ ), stark, tritt auf, bevor die Glaswand der Röhre luminesciert, und ist senkrecht zur z-Axe merklich polarisiert. Fünf durchsichtige grüne Krystalle von Ala-Piemont emittierten von den Formen  $\{040\}$ ,  $\{440\}$ ,  $\{340\}$ ,  $\{\overline{2}24\}$ ,  $\{404\}$ ,  $\{444\}$  scharlachrotes, von der Form {400} aber gelbes Licht. Dieselbe Erscheinung boten ein grüner durchsichtiger Krystall von Dekalb und ein durchsichtiger halb grüner und halb farbloser Krystall von der Testa Ciarva ohne irgend eine Verschiedenheit zwischen gefärbten und ungefärbten Teilen. Bei einem undurchsichtigen grünen Krystall aus dem Fassatal konnte nur die scharlachrote Luminescenz beobachtet werden, während bei zwei durchsichtigen Krystallen vom Rotenkopf, von denen der eine farblos, der andere zur Hälfte grün gefärbt war, überall nur gelbes Licht emittiert wurde. In einem dritten grünen Krystall von demselben Fundorte wurde auch das gelbe Licht überall emittiert, nur von einer kleinen, in einem der Kante [001] anliegenden Winkel von 430 enthaltenden Region auf der einen Fläche (040) trat rotes Licht hervor, dessen Polarisationsebene ein Winkel von ungefähr 770 mit der Kante [004] bildete; am Mikroskop konnte keine Inhomogeneïtät in dieser Region beobachtet werden; dieselbe Fläche (010) emittierte, nachdem sie etwas abgeschliffen wurde, überall nur mehr das gelbe Licht. Bei einem Krystall von Dekalb traten auf {010} und {100} (die einzigen Formen, die untersucht werden konnten) beide Luminescenzen gleichzeitig, aber nicht an denselben Punkten auf, sodaß die Flächen gelb mit hier und da roten Flecken erschienen; die aus derselben Fläche emittierten Luminescenzen sind senkrecht zu einander polarisiert: nämlich die rote senkrecht und die gelbe parallel zur z-Axe. Zwischen beiden Formen tritt nur dadurch eine gewisse Verschiedenheit hervor, daß bei (010) das rote, bei (100) dagegen das gelbe Licht vorherrscht.

Bei den Mineralien, die den **Dichro**ïsmus der Kathodoluminescenz zeigen, erscheint das emittierte Licht, je nach der Orientierung des Analysatorhauptschnittes, verschieden gefärbt. Beim Zirkon (synthetisch, von Ceylon, von Henderson Co. und vom Langesundfjord) erscheint das Luminescenzlicht blau, wenn der Hauptschnitt des Analysators parallel, weißgelblich dagegen, wenn er senkrecht zur z-Axe¹) ist. In beiden Fällen besteht das Spectrum des aus dem Nicol austretenden Lichtes aus einer Bande von  $\lambda = 0.68$  bis  $\lambda = 0.42$ , aber bei ersterer Stellung ist das Licht von  $\lambda = 0.62$  bis  $\lambda = 0.54$  schwächer, bei der zweiten dagegen ist das Licht von  $\lambda = 0.54$  bis  $\lambda = 0.42$  schwächer.

Beim blauen synthetischen Korund (von der Deutschen Edelsteingesellschaft in Idar) besteht das Spectrum des emittierten Lichtes aus einer Bande von  $\lambda = 0.62$  bis  $\lambda = 0.40$  mit einem Maximum von  $\lambda = 0.60$  bis

<sup>1)</sup>  $\alpha: c = 1:0.640$ .

 $\lambda=0.48$ ; wenn der Hauptschnitt des Analysators parallel der z-Axe<sup>1</sup>) ist, wird das Licht von  $\lambda=0.60$  bis  $\lambda=0.40$  gerade so geschwächt, daß die Luminescenz aus hellavendelblau blauviolett wird.

Bei zwei grünen Krystallen von Milarit aus dem Val Giuf erstreckt sich das Spectrum der Kathodoluminescenz von  $\lambda=0,70$  bis  $\lambda=0,40$  mit einem Maximum bei  $\lambda=0,50$  bis  $\lambda=0,44$ . Die verschiedenen Spectrumteile sind alle senkrecht zur  $\lambda$ -Axe²), doch in verschiedenem Grade polarisiert, nämlich um  $5\,^0/_0$  von  $\lambda=0,70$  bis  $\lambda=0,60$ , um  $60\,^0/_0$  von  $\lambda=0,60$  bis  $\lambda=0,50$ , um  $30\,^0/_0$  von  $\lambda=0,50$  bis  $\lambda=0,44$ , um  $40\,^0/_0$  von  $\lambda=0,44$  bis  $\lambda=0,40$ , sodaß, wenn man den Analysator dreht, sich die Farbe von Hellblau in Violett wandelt.

In betreff des Polarisationsgrades des emittierten Lichtes ist noch zu bemerken:

4) Diese Polarisation ist im allgemeinen partiell, nur an einigen Kassiteriten wurde eine vollständig polarisierte Luminescenz beobachtet. Der Polarisationsgrad variiert mit der Neigung der lichtemittierenden Fläche zu derjenigen Richtung im Krystall, die parallel oder senkrecht zur Polarisationsebene ist. Ich konnte keine quantitative Beziehung zwischen Polarisationsgrad und dieser Neigung entdecken, nur wurde festgestellt, daß die zu jener Richtung senkrechten Flächen immer unpolarisiertes Licht aussenden, und daß der Polarisationsgrad für diejenigen Flächen größer ist, die sich dem Parallelismus zu jener Richtung annähern. Hier seien einige Beispiele angegeben:

(Hierher die Tabelle auf nächster Seite.)

Man sieht, daß auch die künstlich hergestellten Flächen ein gleiches Verhalten wie die natürlichen aufweisen.

- 2) Die von den rhomboëdrischen Krystallen (Phenakit vom Mt. Antero und Framont ausgenommen) ausgesandte Luminescenz ist polarisationsfrei.
- 3) Der Polarisationsgrad des Lichtes, welches von gleichen Flächen desselben Minerals aber von verschiedenen Fundorten emittiert wird, kann verschieden sein.
- 4) Wenn das Luminescenzlicht polarisiert ist, so wächst der Polarisationsgrad im allgemeinen mit der Gesamtintensität des Lichtes, und alle Einflüsse, die, wie ungenügendes Vakuum, erhöhte Temperatur, zu geringe Strahlendichte usw., geeignet sind, diese Intensität herabzusetzen, bewirken auch eine Abnahme des Polarisationsgrades und umgekehrt; sodaß bei den Dichroïsmus aufweisenden Mineralien die Erscheinung um so besser hervortritt, je höher das Vakuum und je größer die Strahlendichte ist.

<sup>1)</sup>  $\alpha: c = 1:1,363$ .

<sup>2)</sup> a:c = 1:0,662.

Mineral	Polari- sations- ebene	Flächen	Polari- sations- grad
Kassiterit von Perak	// c	(100) (110)	100 0/0
» » »	>	(444) (404)	60
» » Cornwall	>	(100) (110)	100
» »	>	(444) (404)	80
» »	. »	(321)	30
Phosgenit von Monteponi	<u></u> _c	(001)	0
» » »	»	(140) (400)	70
» » »	»	(211)	4.5
Scheelit von Traversella	<u> </u> c	(001) künstlich	0
» » »	»	(111)	10
» » »	3	(102)	5
» » »	>	(440) künstlich	20
Zirkon vom Ilmengebirge	// c	(100)	30
» » »	>	(444)	19
» »	>	(004)	0
Hanksit von Californien	// c	(0004)	0
» » »	>	(4070)	50
» » .	>>	(4074)	20
Apatit aus dem Untersulzbachtal	// c	(0004)	0
» » »	>	(40 10)	20
» » »	»	künstlich 530 auf (0001)	15
» » »	>	künstlich 26 » »	9
Baryt aus Cumberland	10	(440)	30
» » ·	»	(042)	15
» » »	>	(004)	0
Spodumen von Alexander Co.	<u>l</u> e	(010)	98
» » »	>	(4 1 0)	80
Diopsid von Ala [Piemont]	10	(010)	42
» » »	>	(110) (221)	25
» »	>	(310)	10

5) Die Zwillingskrystalle zeigen eine weniger stark polarisierte Luminescenz als die einfachen Krystalle derselben Substanz; das wurde bei Kassiterit, Cyanit, Spodumen, Sanidin, Sphen und Harmotom beobachtet.

Wenn man die bis jetzt von den verschiedenen Autoren erhaltenen Resultate überblickt, so gelangt man im allgemeinen zu der Ansicht, dass die Luminescenzfähigkeit von der Anwesenheit von Verunreinigungen durch fremde Substanzen erzeugt wird. Diese Substanzen kommen in so kleiner Menge vor, daß sie den gewöhnlichen Mitteln der Analyse sich entziehen; für sie spielt der das Mineral zusammensetzende Hauptstoff die Rolle eines Lösungsmittels; von ihrem Auftreten hängt die Bildung der lichtemittierenden Centren ab. Die Verteilung dieser Centren ist im allgemeinen eine gleichförmige, in manchen Krystallen sind sie aber in kleinen, deutlich getrennten Gruppen concentriert, deren Zahl an den Kanten des Krystalls am größten

ist, als wenn während der Bildung diese Centren gegen die Kanten getrieben würden; so z. B. im Sahlit von Schweden, im Chondrodit von Brewster, im Zirkon von Caldas und von Henderson Co., im Kalkspat von Olmedo-Sardinien und im Wollastonit von Csiklowa. Bei gewissen Mineralien sind in einigen Punkten Emissionscentren deutlich verschiedener Art als die anderen vorhanden: so kommt am Danburit von Russell in einigen Punkten eine rötlichviolette Luminescenz vor, während sonst überall die Farbe des emittierten Lichtes grünlichblau ist; am Leukophan von Brevig treten einige kleine Zonen, die violettes Licht aussenden, mitten in der überall rosagelblichen Luminescenz auf; bei dem Cyanit von Windham treten die beiden ersten Banden seines Luminescenzspectrums nur in vereinzelten Punkten der Krystalloberfläche auf; beim Orthoklas von Caprera kommt das blaue Licht, wie wir gesehen haben, nur in einigen kleinen Stücken vor.

Je nach der Beschaffenheit der fremden Substanz kann man also verschiedene Eigenschaften in dem emittierten Lichte beobachten. Eine Schwierigkeit zur Annahme einer solchen Ansicht bieten jedenfalls die farblosen Diamanten, denn es ist schwer, sich bei diesen irgend eine Verunreinigung vorzustellen, und allerdings ist es merkwürdig, daß Krystalle desselben Minerals, obwohl von verschiedenem Fundorte und mit verschiedenen anderen Mineralien beigemischt, die gleiche Luminescenz emittieren. Zum Beispiel:

1) Kalkspat von Csiklowa (Granat und Wollastonit)1); Catawba (Muscovit); Poonah (Apophyllit); Oisans (Epidot); Cumberland; Island; Bretagne (Harmotom); Abruzzen (Chalkopyrit); Carrara (Quarz); Naalsoe (Apophyllit); Harz (Apophyllit); Franklin, N. J. (Willemit); Missouri (Hemimorphit); S. Benito (Neptunit); Zannone; Cornwall; Sarrabus-Sardinien (Flußspat); Jandagaia (Schiefer mit Quarz); Mte. Narba-Sardinien (Pyrit, Bleiglanz); Mte. Somma (mit organischen Substanzen geschwärzt). Es wurde jedoch beobachtet, daß das vom krystallisierten Kalkspat emittierte Licht intensiver, länger dauernd, und bei niedrigerem Vacuum vorkommend ist. Eine charakteristische Eigenschaft des isländischen Kalkspates ist die Fähigkeit, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (niedriger als 4500) zu thermoluminescieren, während alle anderen untersuchten Kalkspäte nur nach einer Behandlung mit Kathodenstrahlen und im allgemeinen bei höheren Temperaturen (350° ungefähr) thermoluminescierend wurden. Es handelt sich also um Verschiedenheiten, die mehr vom Aggregatzustand als von der chemischen Zusammensetzung abhängen. 2) Apophyllit von Naalsoe, Utö, Harz. 3) Kassiterit von Perak (undurchsichtig)2), Schlaggenwald, Corn-

<sup>4)</sup> In Klammern sind die Mineralien angegeben, mit denen der untersuchte Kalkspat gefunden wurde.

<sup>2)</sup> Von hier aus beziehen sich die in Klammern referierten Anmerkungen auf Durchsichtigkeit und Farbe des betreffenden Krystalls.

wall, Graupen. 4) Dolomit von Binn, Filipstad. 5) Phenakit von Colorado, Framont, Mt. Antero. 6) Calamin von Nertschinsk, Iglesias (Sardinien). 7) Gerussitaus Montevecchio, Monteponi (gelblich), Gennamari (Sardinien), Mies, Bremsa (halbdurchsichtig mit weißgrauer Farbe). 8) Kieselzinkerz aus N. Jersey, Missouri, Derbyshire. 9) Diopsid von Ala (Piemont), Dekalb. 40) Spodumen von Alexander Co. (grün), Brasilien (gelblichgrün), Californien (rötlich), Riverside Co. (Californien) (farblos). 41) Wollastonit von Finnland (weißgelblich), Odenwald (weiß), Chiapas, Vesuv (durchsichtig, farblos), Csiklowa. 42) Cyanit von Delaware Co. (undurchsichtig, schwarz), Monte Campione (durchsichtig, blau), Windham (halbdurchsichtig, hellblau).

Und die Analogie des Verhaltens erstreckt sich sogar auf viel verwickeltere Erscheinungen, z. B. auf die doppelte Luminescenz wie bei den Cyanitkrystallen von Delaware Co. und Mte. Campione, bei den Orthoklasen vom Drachenfels, Mte. Somma, Striegau, bei den Diopsiden von Ala-Piemont, Testa Ciarva und Dekalb; und auf den Dichroïsmus wie bei Zirkonkrystallen von Ceylon, Henderson Co. und Langesundfjord.

Im Gegensatz dazu gibt es Mineralien, deren Verhalten je nach dem Fundorte sehr verschieden ist. Zum Beispiel: Apophyllit von Guanajuato, Anatas von Binn luminescieren nicht, während Krystalle gleicher Substanz aus anderen Orten stark luminescieren; ein Zirkon aus Ceylon luminesciert gelb, während einer von Caldas weiß, Willemit von Franklin grün und einer von Altenberg hellblau, Danburit aus der Schweiz blau und einer von Russell grünlichblau luminesciert. Sogar Krystalle von demselben Fundorte können verschiedene Erscheinungen darbieten: z. B. ein Zirkon von Ceylon luminesciert gelb, ein anderer luminesciert nicht; drei Milaritkrystalle aus dem Val Giuf senden grünes Licht aus, zwei andere hellblaues. Man könnte vermuten, daß diese Verschiedenheiten in der Luminescenz mit der Farbe des Minerals in irgend einem Zusammenhang stehen. Tatsächlich bemerkte ich, daß bei einem Exemplar von Apophyllit von Poonah, der aus Krystallen von verschiedenen Farben, bezw. rosa und grünlichblau, zusammengesetzt ist, die ersteren hellblaues, die anderen rötlichviolettes Licht aussandten; daß weißgelblicher Baryt von Mawbray dunkelblau und farbloser Baryt von Dufton violett luminesciert; daß farbloser Cölestin von Sizilien kein Licht aussendet, während hellblauer Cölestin aus Tirol hellblau leuchtet; daß grüner, durchsichtiger Beryll von Elba und gelber, halbdurchsichtiger von Schaitanka hellblau luminescieren und ein farbloser von Elba dagegen rot luminesciert; daß Milarit aus dem Val Giuf blau mit Dichroïsmus luminesciert, wenn er selbst grünlichblau, und einfach grün luminesciert, wenn er farblos ist; daß im allgemeinen die gefärbten Varietäten von Flußspat am besten Licht aussenden, obwohl auch ganz farblose nicht wirkungslos sind. Dagegen gibt es Fälle, wo die eigene Farbe gar keinen Einfluß auf die Luminescenzfarbe zu haben scheint: zum Beispiel senden ein gelber Beryll von Schaitanka

und ein hellgrüner von Elba gleiches Licht; durch Glühen ganz hell gewordene Hyazinthe vom Ilmengebirge gaben noch gelbe Luminescenz, wenn auch weniger polarisiert (mit der Bestrahlung wurden sie wieder braun); weißer Spartaït mit schwarzen Flecken sandte überall die gleiche rote Luminescenz aus; die Diopside bieten dieselben Luminescenzeigenschaften auf grünen, grauen und farblosen Teilen; die Korunde aus Brasilien luminescierten immer scharlachrot, obwohl der eine rot, der zweite grün und der dritte blau war; die verschieden gefärbten Marmorvarietäten emittieren immer orangerotes Licht; durchsichtiger Orthoklas vom Drachenfels und Mte. Somma und weißer undurchsichtiger von Elba luminescierten blau, während roter von Caprera, weißer vom Fichtelgebirge und rötlicher von Baveno alle gelbrötlich luminescierten. Im allgemeinen also spielt die eigene Farbe keine Rolle bei den Luminescenzerscheinungen und nur in einigen Fällen ist die luminescierende Substanz wahrscheinlich identisch oder wenigstens innig verbunden mit derjenigen, die die Farbe des Minerals bedingt.

Wie wir sahen, müssen wir einige Mineralien von den anderen durch die Constanz ihrer Luminescenzeigenschaften unterscheiden, auf welche eigene Farbe des Minerals, Aggregatzustand, Fundort, Bildungsweise keine Wirkung ausüben; ganz charakteristisch von dieser Kategorie sind: Kalkspat, Kassiterit und Wollastonit.

Nach den Versuchen von Brüninghaus ist die ziegelrot luminescierende Substanz des Kalkes das Manganoxydul; daher muß man schließen, daß in allen untersuchten Kalkspäten Manganoxydul vorhanden ist. Warum sendet dann der manganhaltige Aragonit eine blaue Luminescenz aus? Der Grund kann vielleicht in dem Umstand liegen, daß  $MnCO_3$  mit Kalkspat isomorph ist, und folglich befindet sich der Aragonit nicht im Zustande lichtemittierende Centren zu bilden. Die blaue Luminescenz des Aragonits kann vielleicht mit der Anwesenheit von Spuren von  $BaCO_3$  verbunden sein, welches, wie Aragonit, hellblau luminesciert und wie dieser im rhombischen System krystallisiert.

Nicht nur an eine Verschiedenheit der fremden, die Verunreinigung bildenden Substanz muß man also denken, sondern auch an eine Verschiedenheit in deren Verteilungsart im Innern des Minerals. In der Tat ist die stets hellblaue Luminescenz des Apophyllits bei den von Naalsoe und Poonah stammenden Krystallen parallel, bei denen vom Harz senkrecht zur r-Axe, bei denen von Utö gar nicht polarisiert; das hellblaue von Beryllen von Schaitanka und Elba emittierte Licht ist parallel der c-Axe polarisiert, während das rote von einem Beryll, auch von Elba, emittierte Licht gar keine Spur von Polarisation aufweist. Wir sehen also, daß es Fälle gibt, wo die eigentlich luminescierende Substanz den Einfluß der Molekularstructur des Lösungsmittels in verschiedener Weise oder gar nicht erfährt, und Fälle, wo dasselbe Mineral als Lösungsmittel zweier verschie-

dener Verunreinigungen dienen und durch seine Anisotropie darauf in verschiedener Weise wirken kann. So wird leicht verständlich, wie G. C. Schmidt keine polarisierte Fluorescenz in den rhombischen, mit fluorescierenden Substanzen künstlich gefärbten Krystallen von Phtalsäure, sowie in den tetragonalen Krystallen von Uranylkaliumacetat und in den monosymmetrischen von Uranylammoniumacetat tinden konnte; das weist nur darauf hin, daß das lichtemittierende Element in solcher Weise gelöst ist, daß auf dasselbe die krystallinische Structur des Lösungsmittels keinen Einfluß ausübt. Daraus folgt, daß das Sohncke'sche Gesetz: »die polarisierte Fluorescenz sei eine allgemeine Eigenschaft aller überhaupt fluorescierenden doppeltbrechenden Krystalle» keine allgemeine Gültigkeit hat.

Es lag der Gedanke nahe, auch synthetische Mineralien auf ihre Luminescenzfähigkeit zu prüfen. Mir standen folgende synthetische Mineralien zur Verfügung: Willemit, Phenakit, Beryll, Anatas, Zirkon von Hautefeuille und Perrey dargestellt, zwölf auf verschiedene Weise von Herrn Prof. II. Vater hergestellte Muster von Kalkspatkrystallen und endlich rote, blaue, violette und die doppelte Farbe des Alexandrits zeigende Korunde von der Deutschen Edelsteingesellschaft in Idar. Im allgemeinen zeigen die synthetischen Krystalle ein gleiches Verhalten wie die natürlichen, so z. B. Willemit, Phenakit, Anatas, Kalkspat und Rubin; diese Gleichheit im Verhalten erstreckt sich bis auf die Erscheinungen des Dichroïsmus, wie beim Zirkon. Die Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Krystallen sind sonst meist untergeordneter Natur, wie sie auch bei verschiedenen natürlichen Krystallen derselben Art auftreten; so z. B. emittieren die hexagonalen Prismen des synthetischen Bervlls eine rötliche Luminescenz ohne nachweisbare Spuren von Polarisation wie ein natürlicher Krystall von Elba, während andere Berylle, wie wir hereits wissen, eine bläulichweiße Luminescenz mit Polarisation senkrecht zur Prismenaxe besaßen. Wenn ein Nachleuchten nach Aufhören der Erregung vorhanden ist, so dauert dasselbe bei den natürlichen Krystallen im allgemeinen länger an als bei den synthetischen. Beim synthetischen Korund tritt sehr deutlich die Wichtigkeit der fremden Substanz und des Einflusses hervor, den die Eigenschaften des Minerals auf deren Lichtemission ausüben. Synthetischer, mit Chromoxyd gefärbter Rubin emittiert die identische Luminescenz wie der natürliche; die blauen und violetten synthetischen Saphire, die nach Brauns und v. Lohr mit Eisen- und Titandioxyd gefärbt sind, zeigen dagegen Dichroïsmus, indem das durch den Analysator beobachtete Luminescenzlicht je nach der Hauptschnittstellung hellavendelblau oder blauviolett erscheint. Die die doppelte Alexandritfärbung aufweisenden synthetischen Korunde emittieren dieselbe Luminescenz wie die natürlichen Alexandrite, die jedoch bekanntlich Chrysoberylle sind, und sie ist nach der Prismenaxe merklich polarisiert.

Die Untersuchung, inwieweit die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, die Stärke des durch Vakuumröhren hindurchgehenden Stromes, die Entfernung des Krystalles von der Kathode und der Druck in der Röhre die Farbe des Luminescenzlichtes beeinflussen, ergab, daß die spectrale Zusammensetzung und folglich die Farbe im allgemeinen von diesen Factoren unabhängig ist. Einzige Ausnahmen sind folgende: 1) Mit dem Fortschreiten der Evacuierung wird das blaue Licht des Milarits hellblau, das bläuliche des Pektoliths gelb, das grüne des Disthens blau und dann rötlichviolett, das blaue des Wollastonits gelb, das hellblaue des synthetischen blauen Korundes blauviolett. 2) Mit der Nähe an der Kathode wird das vom Spodumen ausgesandte Licht reicher an brechbareren Strahlen.

Im allgemeinen gibt es für jeden Krystall eine kritische Strahlendichte bei der die Lichtemission anfängt.

Mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen wächst bei allen Krystallen der Polarisationsgrad, sodaß bei Milarit der Dichroïsmus ausgeprägter hervortritt; beim Wollastonit und beim Spodumen wird das Licht reicher an mehr brechbaren und bei Disthen reicher an weniger brechbaren Strahlen.

Innerhalb ziemlich enger Grenzen wächst die Intensität des emittierten Lichtes mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und der Stärke des Entladungsstromes, wenn aber beide gewisse Werte übersteigen, so werden die Substanzen durch die Kathodenstrahlen so stark erwärmt, daß der Einfluß der Erwärmung ausschlaggebend ist und eine Herabsetzung der Kathodoluminescenz bewirkt.

Unter der Wirkung der Kathodenstrahlen werden Kalkspat, Dolomit und Leukophan braun, Pektolith bläulich; durch Glühen ganz hell gewordene Hyacinthe und Flußspäte verschiedener Fundorte erlangen unter den Kathodenstrahlen wieder die ursprüngliche Farbe.

Die Calcination bringt je nach dem Minerale verschiedene Folgen hervor: Calcinierter Baryt von Cumberland luminesciert hellblau statt wie vorher dunkelblau, und das emittierte Licht läßt da, wo es vor der Calcination um  $30\,^0/_0$  polarisiert war, keine Spur von Polarisation erkennen; Gyps von Sicilien luminesciert nicht, nach der Calcination luminesciert er hellblau, und das Licht ist parallel zur e-Axe $^1$ ) kaum merklich polarisiert; bei Hanksit von S. Bernardino bewirkt die Calcination die Reduction des Polarisationsgrades auf die Hälfte.

Bei einigen Mineralien kommt es vor, daß die Luminescenz, nach Aufhören der Bestrahlung noch etwas andauert. Man nimmt gewöhnlich an, daß während der Bestrahlung eine Umwandlung einer stabileren in eine instabilere Form unter gleichzeitiger Absorption von Energie stattfindet; nach Unterbrechung der Erregung findet eine Rückverwandlung der einen

<sup>4)</sup> a:b:e=0.69:1:0.41  $\beta=80042'$ .

Form in die andere sofort statt, wobei die absorbierte Energie in Form von Licht abgegeben wird. Diese Rückverwandlung, die nicht in der ganzen Substanz, sondern nur in den Lichtemissionscentren stattfindet, geht mit einer gewissen endlichen Geschwindigkeit vor sich, die die Dauer des Nachleuchtens bedingt. Diese Geschwindigkeit hängt nach Kayser von einem nach der Art einer Reibung wirkenden Einfluß ab, den die Substanz auf die Emissionscentren ausübt. Das scheint mir mit folgenden Beobachtungstatsachen nicht im Einklang zu stehen: 4) Je höher die Temperatur, desto größer ist die Dämpfung der Lichtschwingungen. 2) Von der Dauer der Erregung wird die Anfangslichtintensität nicht beeinflußt, dagegen ist die Dämpfung um so größer, je kürzer die Erregung währt. 3) Das Nachleuchten dauert länger, wenn die Substanz in festem, als wenn sie in flüssigem Zustande ist, wenn die Substanz krystallisiert, als wenn sie amorph ist oder eine mikrokrystallinische Structur hat.

Regelmäßiges und für alle Wellenlängen gleichförmiges Nachleuchten zeigen: Zirkon, Scheelit, Phenakit, Spartaït, Sahlit, Dolomit, aber besonders Kunzit (bis 3') und isländischer Kalkspat (bis 5').

Manchmal kommt es vor, daß die Dämpfung, je nach der Wellenlänge, verschieden ist, dann wechselt natürlich, während des Nachleuchtens, die Farbe des emittierten Lichtes: z. B. von hellblau in grün bei Milarit aus dem Val Giuf; von hellblau in weiß bei Danburit aus der Schweiz; von gelb in rot bei allen untersuchten Wollastonitkrystallen; von rot in blau und dann in grün bei Cyanit; von blau in ziegelgelblich bei den Orthoklasen von Drachenfels, Elba und Striegau, von orangegelb in ziegelrot beim Spodumen von Rinkon.

Was die Erregung durch die Anodenstrahlen betrifft, ist nur zu bemerken, daß bei allen von mir untersuchten Krystallen die Anodoluminescenz schwächer, bei höherem Vakuum hervortretend, kürzer nachleuchtend und weniger polarisiert als die Kathodoluminescenz ist. Hier sind einige Beispiele dieser letzten Tatsache angegeben:

		Polarisationsgrad der		
Mineral	Form	Anodo- Luminescenz	Kathodo- Luminescenz	
Scheelit	(140)	120/0	20 0/0	
Phosgenit	(100)	20	70	
Spodumen	(010)	50	98	
Kunzit	(100) (010)	20	45	

Nur wenige der untersuchten Mineralien zeigten Thermophosphorescenz; einige wurden überhaupt nur nach einer Bestrahlung mit Kathodenstrahlen

thermoluminescierend. Bei Substanzen, die an sich die Fähigkeit zur Thermophosphorescenz besitzen, trat dieselbe in allen Fällen schon bei tieferen Temperaturen auf, wenn sie vorher mit Kathodenstrahlen behandelt wurden. Hier sind die Resultate meiner Untersuchung zusammengestellt.

	Fundort		Temperatur	
Mineral		Farbe des ausge-	bei der das	
Willeran	1 dhaoiv	sandten Lichtes	Leuchten an-	
			fängt	hört
Apatit	Untersulzbachtal	grünlichgelb	800	250 <sup>0</sup>
» 1)	>	>	50	200
Kalkspat	Island	orangegelb	145	350
» 1)	>	>>	50	250
Dolomit	Binnental	rot	170	280
» 1)	>	»	80	200
Phenakit	Mt. Antero	hellblau	120	180
» 1)	» ·	»	80	180
Danburit	Russell Co.	rötlichgelb	200	5
»	Schweiz	>>	100	300
» 1)	»	»	90	280
Leukophan	Brevig	rötlichviolett	150	450
Harmotom	?	orangegelb	120	195
Glauberit	Villa Rubia	gelblich	60	80
Pektolith	Lendalfoot	weißlichhellblau	175	?
» 1)	>	>>	465	5
Kunzit	Pala	orangegelb	235	400
Wollastonit	aller Fundorte	gelblichweiß	2) 100-170	400
) i)	>	>	80-130	250
Flußspat	Durham	hellblaugrünlich	175	600
» 1)	>	»	100	500

Es seien noch folgende Bemerkungen hinzugefügt: Glauberit luminesciert nur nach Behandlung mit Kathodenstrahlen. Wenn der Kunzit nach dem Aufhören der Thermoluminescenz, von 400° bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt und dann wieder erwärmt wird, luminesciert er wieder bei 295°. Die gleiche Erscheinung bietet auch der Flußspat, wobei der Versuch mehreremal wiederholt werden kann, indem die Temperatur, die dem Auftreten der Luminescenz entspricht, immer höher wird. Bei längerer Erhitzung entfärbt sich der Flußspat und dann phosphoresciert er nicht mehr, aber sowohl Farbe wie Thermoluminescenz kann man ihm durch Kathodenstrahlenbehandlung wiedergeben; doch ist zu bemerken, daß der Flußspat keine Thermoluminescenz mehr gibt, wenn man die Kathodenstrahlen so lange und so intensiv wirken läßt, daß seine Temperatur höher als 300° wird.

<sup>4)</sup> Desgl. nach Behandlung mit Kathodenstrahlen.

<sup>2)</sup> Je nach dem Fundorte.

Viele meinen, daß die verschiedenen Luminescenzarten unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht werden können, indem man den einzelnen Substanzen ein eigenes Luminescenzspectrum zuspricht und die spectralen Unterschiede, die das Luminescenzlicht ein und desselben Körpers je nach der Erregungsart zeigt, dadurch erklärt, daß die verschiedenen Erregungsarten verschiedene Perioden des gesamten Schwingungssystems, dessen der Körper fähig ist, auslösen; die Erregung durch Kathodenstrahlen, obwohl sie nur die Obersläche der Körper affizieren kann, würde einfach die intensivste sein. Gegen diese Vorstellungsweise der Luminescenzerscheinungen kann man aber verschiedene Einwände erheben, die wenigstens an der Einheitlichkeit der Emissionscentren bei den verschiedenen Luminescenzen zweiseln lassen:

- 4) Die Untersuchung der fluorescierenden Körper hat gezeigt, daß die Fähigkeit, diese besondere Luminescenz auszusenden auf die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen, die man »Fluorophore« genannt hat, zurückzuführen ist; dieser bestimmte Molekularbau bedingt zugleich die Farbe des Fluorescenzlichtes. Bei den phosphorescierenden Körpern scheint eine Mischung zweier eine feste Lösung bildender Substanzen notwendig zu sein. Wie kann man sich das gleichzeitige Auftreten beider Luminescenzen an demselben Mineral vorstellen?
- 2) Die verschiedenen Luminescenzen haben sehr verschiedene Merkmale; es folgt eine Tabelle, in welcher die an demselben Individuum, bei möglichst gleichen Bedingungen, erregten Luminescenzfarben einiger Minerale zusammengestellt sind: das Zeichen bedeutet, daß die betreffende Luminescenz nicht erregt werden konnte; die Zahlen stellen die Wellenlängen  $\lambda$  dar, welche die das Spectrum des Lichtes bildende Bande, bezw. Banden, begrenzen, und die  $\lambda$ , welcher das Maximum der Intensität entspricht; diese Wellenlängen sind nur dann angegeben, wenn die Intensität des emittierten Lichtes dessen spectrale Zerlegung erlaubte:

(Hierher die Tabelle auf nächster Seite.)

Gewiß gibt es manche deutliche Analogien; wenn man aber mehr in die Prüfung der emittierten Strahlung eindringt, so treten Einzelheiten hervor, welche allmählich die erwähnten Analogien aufheben können:

- α) Wenn die Erregung durch die Kathodenstrahlen die intensivste ist, wie kann man dann erklären, daß Cölestin aus Sicilien und Colemanit von Death Valley, die durch Kathodenstrahlen gar nicht erregt werden konnten, dem Bogenlicht ausgesetzt, lebhaft phosphorescierend wurden?
- β) Zwischen Nachleuchten nach Kathodenerregung und Phosphorescenz gibt es keinen Zusammenhang, da das Phosphorescenzlicht einiger Krystalle von Kalkspat, Milarit, Scheelit, Spartaït und Cyanit eine spectrale Zusammensetzung besitzt, die ganz verschieden von derjenigen des Nachleuchtens nach Kathodenstrahlerregung ist.

Mineral	Kathodo- luminescenz	Anodo- luminescenz	Fluorescenz	Phosphores- cenz	Thermo- luminescenz
	·ll-almot	siegellackrot	siegellackrot	gelblichrot	gelb
Kalkspat	siegellackrot 0,69-0,54 m. 0,59	siegenackiov	Bicgondonio	80.20.20	Ü
	grüngelblich		grüngelblich	****	grüngelblich
Apatit	blaugrünlich	weiß	grüngelblich	grünlichweiß	_
Phosgenit	violett	violett	violett	hellgrün	blaugrünlich
Fluorit	0,69-0,44 m. 0,45	V101000	4101000		Ö
Ammlanit	dunkelblau	dunkelblau		grüngelblich	designation of the last of the
Anglesit	hellblau	hellblau	rötlich		
Apophyllit Harmotom	grün	Hombiaa		grüngelblich	orangegelb
	blaugrünlich			—	weiß
Baryt Chondrodit	orange	orange		orange	_
Korund (rot)	rot	rot		rot	_
Koruna (rot)	0,67-0,72:0,68-0,62	100		100	
Colemanit			g)-marke	hellblau	
Danburit	blaugrünlich	hellblau	_		rötlichgelb
Diopsid	rot und gelb	rot und gelb	_	grünlichweiß	
Cyanit	blauviolett	blaugrünlich	rot	rot	-
Dolomit.	hellrot	hellrot			hellrot
Dolomiv	0,70-0,54	0,70-0,55			
Phenakit	hellblau	hellblau		-	hellblau
2 210220322	0,52-0,38 m. 0,42				
Glauberit	gelb				gelb
Kunzit	orangegelb	orangegelb	rötlich	orangegelb	orangegelb
	0,69-0,52				
Leukophan	rotviolett	rotviolett		rötlich	rötlichviolett
Pektolith	gelb	hellblau		bläulichweiß	bläulichweiß
Scheelit	hellblau	blau	_	orangerot	_
	0,69-0,46 m.0,51				
Spartaït	rot	rot		orangegelb	Spinore P
	0,74-0,57 m. 0,69				
Spodumen	gelbrötlich	orangegelb		orangegelb	
	0,70-0,52 m.0,45				
Willemit	grün	grün	grün	grün	
	0,62-0,48 m.0,53	0,60-0,51 m. 0,53			
Wollastonit	gelb	gelb		gelblichweiß	gelblichweiß
	0,78-0,50				
Tremolit	gelb	gelb	Bornelson	gelb	
Cölestin		-	-	hellblau	_
(Sicilien)					
Kassiterit	grün				_
Leadhillit	blau	_		grüngelblich	
		t	1	0	

- $\gamma)$  Die Phosphorescenz und die bei mäßiger Erregung auftretende Kathodoluminescenz sind beim Gyanit senkrecht zu einander polarisiert.
- $\delta$ ) Während die gewöhnliche Fluorescenz im Kalkspat polarisiert ist, zeigt die Kathodoluminescenz keine Spur irgend einer Polarisation.

- ε) Die Spectren des Phosphorescenzlichts des Urannitrats, bei der Temperatur von 490°, und der Kathodoluminescenz des Cyanits bestehen aus nach verschiedenen Richtungen polarisierten Banden.
- $\eta$ ) Bei gewissen Mineralien: Danburit von Russell Co., Cyanit von Windham, Leukophan von Brevig, Orthoklas von Caprera, sind hier und da Centren verteilt, die ein Licht emittieren, welches ganz andere Farbe als das vom übrigen Teil der Oberfläche emittierte Licht hat, und doch tritt die Luminescenzemission gleichzeitig auf, und übt die Molekularstructur des Krystalles einen analogen Einfluß auf beide aus.

Aus allen diesen Gründen scheint mir die Einheitlichkeit der Emissionscentren nicht nur bei den verschiedenen Luminiscenzen, sondern auch sogar bei derselben Emissionsart sehr zweifelhaft.

Zum Schlusse möchte ich die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf das Studium der durch Kathodenstrahlen in Mineralien erregten Luminescenzen lenken. Auch bei den eigentlich mineralogischen Untersuchungen bietet es verschiedene Vorteile:

- 1) Es ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, die geringsten Verunreinigungen und Heterogenitäten 1) in Mineralien nachzuweisen; es kann auch, wenn man es auf den Polarisationsgrad erstreckt, Rückschlüsse, wenigstens über die oberflächliche Structur gestatten.
- 2) Die polariskopische Untersuchung der Kathodoluminescenz ist ein sicheres Mittel, um die Lage der Trennungsfläche der beiden einen Zwilling bildenden Individuen auch dort festzustellen, wo die anderen Mittel hierzu versagen.
- 3) Die verschiedenen Mineralien zeigen dieser Erregungsart gegenüber ein viel individuelleres Verhalten als hinsichtlich aller anderen Lichterregungsarten.

Sassari, K. Universität, 1911.

<sup>4)</sup> Wegen der Beispiele sei auf die Originalabhandlungen (s. S. 444) verwiesen.

# VIII. Beiträge zur krystallographischen Kenntnis des Realgars von Felsöbánya.

Von

M. Löw in Budapest.

Hierzu Taf. III.)

Gelegentlich einer Studieureise, welche ich im Sommer des Jahres 1909 nach Nagybanya, Felsöbanya, Kapnikbanya und ö-Radna durchführte, kam ich im Felsöbanya durch die Güte des Herrn lugenieurs Franz Török in den Besitz von sehr schönen Realgarstufen, weshalb ich ihm auch hier aufs innigste danke.

Mit den krystallographischen Verhältnissen des Realgars von Felsöbanya beschäftigte sich bisher nur Fletcher<sup>4</sup>). Er untersuchte nur einen krystall, an welchem er 12 Formen fand. Die übigen Daten<sup>2</sup> beziehen sich nur auf das Verkommen und Paragenesis. Deshalb unterwarf ich das ausgezeichnete Material einer krystallographischen Untersuchung.

Die Krystalle sind von zweierlei Art, welche sich sehon durch ihre Größe unterscheiden. Die großeren erreichen bis 1 em Größe, besitzen aber anber der Prismenzone keine moßbaren Flächen. Die kleineren sind 1-2 mm groß und haben sehr glänzende Flächen. Die größeren sitzen auf graulichschwarzem, pyrithaltigem Quarz; die kleineren finden sich gewöhnlich in Gesellschaft von sehr feinen Antimominädelehen in Höhlungen, welche mit durchsichtigen Quarzkryst illehen ausgekleidet sind. Der dichte Quarz ist dann auch hier in der Umgebung der Höhlungen lichter gefärbt; dabei ist der Pyrit in breiten, grünlichgelben Schichten ausgeschieden.

Das Lestronnen der zu untersuchenden Krystalle vom Quarz war nur mit

<sup>\*</sup> Helliner, im. V., 188., 9, 188 Ref diese Lensehr. 5, 100.

<sup>2</sup> Zepharovich, Min. Lexikon (859, 1, 374. Lévy, Description de Min. (857, 7, 100 & 276. C. V. Lys. V. Sandaris Suprey -numerouse Handbuckes von Ungarn (807, 87, 88. J. Jónas, Ungarns Mineralreich 4820, 498.

großer Schwierigkeit möglich, wegen der Sprödheit des Realgars, doch gelang es mir drei Kryställchen vollkommen abzulösen. Ich versuchte, den Quarz durch Fluorwasserstoffsäure zu entfernen, dieselbe greift aber das Realgar so stark an, daß die glänzenden Flächen ganz matt und zur Messung unbrauchbar werden.

Über die Beobachtungen an diesen drei Krystallen und etlichen Bruchstücken möchte ich im folgenden kurz referieren.

Der Krystall Nr. 4 (Fig. 4 und 2) ist 4 mm lang und 3 mm breit. Combination von 27 Formen. Die flächenreichste Zone ist die Prismenzone, in welcher 11 verschiedene Prismen und die Endflächen a (100) und b (010) auftreten. Trotz der großen Anzahl der Flächen waren die einzelnen Reflexe sehr scharf und zwischen den gemessenen und berechneten Winkelwerten eine schöne Übereinstimmung. Die beste Ausbildung zeigen die Flächen der Klinodomenzone. Zwischen den beiden vorgenannten steht, was den Formenreichtum anbelangt, die Zone  $[bx] = [010.\overline{1}01]$ ; hier sind aber schon die Flächen in der Richtung der Zonenaxe gestreift, namentlich in der Nähe von  $x\{\overline{1}04\}$ . In der Zone  $[r,x] = [014.\overline{1}04]$  stumpft eine schmale Fläche die Kante der Flächen  $d\{\overline{2}14\}$  und  $l\{\overline{4}10\}$  ab, welche sich als eine für das Realgar neue Pyramide  $o\{\overline{321}\}$  herausstellte.

Die Combination wird von den folgenden Formen gebildet 1/1:

$a\{100\}$	$x\{\bar{1}01\}$
b {010}	$z\{\overline{2}01\}$
$c\{004\}$	$r\{011\}$
χ (340)	$q\{024\}$
$i$ $\{240\}$	$y\{031\}$
<i>l</i> {440}	f {444}
$\beta$ (340)	e {121}
$w$ $\{230\}$	n {111}
$\gamma$ $\{350\}$	k {131}
$m\{120\}$	$D\left\{ \overline{2}$ 12 $ ight\}$
$\zeta$ {250}	$C\{\overline{3}$ 13 $\}$
$v$ $\{430\}$	$d\left\{ \mathbf{ar{2}11} ight\}$
$\mu \{140\}$	*0 (321)2)
δ {150}	

Der Krystall Nr. 2 ist etwas größer. Die dominierende Ausbildung der negativen Pyramide  $e\{\overline{121}\}$  ist für denselben charakteristisch. Er wird von den folgenden 17 Formen gebildet:

<sup>1)</sup> Die Aufstellung ist nach V. Goldschmidt's Krystallographischen Winkeltabellen 1897, 292 geschehen, weil sich so die Indices einfacher gestalten.

<sup>2)</sup> Neue Form.

a {100}	I {250}
b {040}	v {130}
c {001}	f{414}
$i\{240\}$	$r\{011\}$
7{110}	$*u\{065\}$
$\beta$ {340}	$q\left\{ 021 ight\}$
w {230}	$y\{034\}$
; {350}	e {121}
$m\{120\}$	

Das Klinodoma  $u\{065\}$  bildet einen schmalen Streifen zwischen den Domen  $r\{011\}$  und  $q\{024\}$ . Der Reflex ist schwach und verschwommen, sodaß die Form als nicht gesichert betrachtet werden muß. Fig. 3 stellt diesen Krystall in der natürlichen Ausbildung dar.

Der folgende Krystall (Fig. 4 und 5) ist dunkelfarbig, beinahe schwarz von eingeschlossenem Antimonit. Die Flächen reflectieren trotzdem ausgezeichnet, sogar in der Prismenzone, obwohl diese sehr stark gestreift ist. Das Doma  $z\{201\}$  erscheint als eine große, matte Fläche. Den Krystall bilden folgende Formen:

a {100}	$r\{044\}$
b {010}	q {021}
e {001}	$y\{031\}$
$i\{210\}$	x {101}
7{110}	$n\{\overline{1}11\}$
$w\{230\}$	e {121}
$m\{120\}$	$z$ { $\bar{2}$ 01}

An einem Krystallbruchstück, an welchem nur die Prismenzone unbeschädigt geblieben ist, konnte ich neben anderen Prismen noch das an den vorigen Krystallen nicht beobachtete  $\alpha$  {320} bestimmen.

Im folgenden fasse ich die Messungsresultate zusammen. Als Grundlage meiner Messungen dienten die von Marignac-Des Cloizeaux¹) bestimmten Werte, welche mit meinen Messungen die beste Übereinstimmung zeigten.

		Krystalle 2):	Gemessen:	Berechnet:
$b: \mathfrak{F}$	= (010) : (150)	4	170 31	16054'
$: \mu$	= : (140)	4	20 50	20 471
:v	. ()	2	26 43	26 51
: 5	: (250)	4	34 47	31 17
: m	= :(120)	6	37 42	37 43

<sup>4)</sup> Ann. chim. et phys. 4844 (3), 10, 425.

<sup>2)</sup> Die Zahl der Krystalle, an welchen ich die genannte Kante gemessen habe.

	Krystalle:	Gemessen:	Berechnet:
$b : \gamma = (010) : (350)$	2	42017'	42021'
: w = (230)	.3	45 20	45 21
$: \beta = : (340)$	4	48 44	48 43
: l = : (110)	6	56 38	56 38
$: \alpha = (320)$	4	68 28	68 18
:i = (210)	3	71 51	74 47
$:\chi = :(310)$	1	77 381	77 37
: a = : (100)	4	90	90
$a': x = (\overline{1}00): (\overline{2}01)$	4 .	44 2	44 2
$: x = : (\overline{1}01)$	2	72 30	72 32
a:c = (100):(001)	2	66 9	66 5
c:r=(001):(011)	. 3	23 58	$23 \ 58\frac{1}{2}$
:q = :(021)	3	41 41	41 39
: y = : (031)	. 3	53 7	$53  8\frac{1}{2}  .$
:b = :(010)	4	89 59	90 0
$: u^* = : (065)$	1	$27\frac{1}{2}$	28 4
f:b = (111):(010)	3	72 30	$72 \ 33\frac{1}{2}$
$f:f'=(411):(4\overline{4}1)$	2	34 54	34 53
$x : e = (\overline{1}01) : (\overline{1}21)$	2	42 51	43 4
$: n = : (\overline{1}11)$	2	$25  ext{ } 1\frac{1}{2}$	$25 \frac{1}{2}$
$:D = :(\bar{2}12)$	4	$13  8\frac{1}{2}$	13 8
$: C = (\overline{3}13)$	1	8 37	$8 \ 50\frac{1}{2}$
$:k = :(\overline{1}31)$	4	54 20	54 27
e: l = (001): (110)	2	70 21	70 42 27"
l:f=(110):(111)	2	39 32	39 20 57
c:f=(001):(111)	2	30 50	30 54 30
$n:l = (\overline{1}11): (\overline{1}10)$	2	63 19	63 27 4
$c:n=(001):(\overline{1}11)$	1.	46 25	46 20 29
$a': d = (\overline{1}00): (\overline{2}11)$	. 4	47 4	$47   4\frac{1}{2}$
$a': n = (\overline{1}00): (\overline{1}11)$	4	75 4	75 8
a:r = (100):(011)	4	68 23	$68\ 15\frac{1}{2}$
a:f=(100):(111)	1	43 22	$43 \ 14\frac{1}{2}$
$x:d = (\overline{1}01):(\overline{2}11)$	4	33 42	33 27 47
$x:r = (\overline{1}01):(011)$	4	46 35	45 53 33
$r:d'=(011):(\overline{2}\overline{1}1)$	4	80 17	80 21 20
$d:l=(\bar{2}44):(\bar{4}40)$	1	44 54	44 50 30
r: l = (011): (110)	4	57 49	57 48 10
$d:o^* = (\overline{2}11):(\overline{3}21)$	4	15 26	15 9 30

	Krystalle:	Gemessen:	Berechnet:
m:f = (110):(111)	4	47014'	47012'51"
f:r = (111):(011)	4	48 31	48 29 33
c: m = (001): (120)	1	75 56	75 48
$e:e=(001):(\overline{1}21)$	4	56 2	56 9

In folgender Tabelle wurden die an dem Realgar von Felsöbánya beobachteten Formen zusammengestellt, welche auch in der stereographischen Projection (Fig. 6) eingetragen sind.

Endfläche:	Fletcher: a {100} b {040} c {001}	Löw: a {100} b {010} c {001}
Prismen:	i {240}  l {440} β {340} w {230}  m {420}	x {310} i {210} c {320} l {140} β {340} w {230} γ {350} m {120} ζ {250} v {130} μ {140} δ {150}
Orthodomen:		$ \begin{array}{cc} x & \{\overline{1}01\} \\ z & \{\overline{2}01\} \end{array} $
Klinodomen:	r {011} q {021}	r {011} *u {065} q {021} y {031}
Positive Pyramide:		· f {444}
Negative Pyramiden:	n {111} e {121}	$n = \{\overline{1}11\}$ $e = \{\overline{4}24\}$ $k = \{\overline{4}34\}$ $D = \{\overline{2}12\}$ $C = \{\overline{3}13\}$ $d = \{\overline{2}44\}$ * $o = \{\overline{3}24\}$

Danach sind die bekannten Krystallformen des Realgars von Felsöbánya von 12 auf 28 gestiegen, und die Formen des Realgars im allgemeinen von 42 mit der neuen Pyramide o {321} auf 43.

Das Klinodoma  $u\{065\}$  ist vorläufig zu den unsicheren Formen zu zählen.

Vorgetragen in der Sitzung der III. Classe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 49. Juni 4944.

# IX. Die Producte der Reaction von Mercuriammoniumchlorid und Methyljodid').

Von

M. Löw in Budapest.

(Mit 40 Textfiguren.)

Im folgenden möchte ich über die Ergebnisse der Untersuchung der von Dr. S. Hajnóci²) hergestellten festen Reactionsproducte referieren.

# Mikroskopische Untersuchung.

In der nach Beendigung der Reaction entstandenen lichtgelben Masse konnte ich unter dem Mikroskop drei Substanzen unterscheiden.

Fig. 4.

d/83° d

Substanz Nr. 4 (Mercurijodid-Methylamin  $HgJ_2$ .  $NH_2CH_3$ ) bildet säulenförmige und nach b (010) tafelförmige, lichtgelbe Krystalle (Fig. 4). Der Winkel d d' ist unter dem Mikroskop gemessen ca. 83°, welcher Wert mit dem durch goniometrische Untersuchungen gewonnenen Werte d: d' = 101:  $\bar{1}$ 01 = 83°26′ gut übereinstimmt.

Substanz Nr. 2 besteht aus dunkelgelben Tafeln und Pyramiden. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt.

<sup>1)</sup> Aus dem ungarischen »Magyar Chemiai Folyóirat« 1911, 17, 91.

<sup>2)</sup> Ebenda S. 87. S. Hajnóci hat die Reaction zwischen 4 Mol. Mercuriammonium-chlorid  $(HgNH_2Cl)$  und 3 Mol. Methyljodid  $(CH_3J)$  in zugeschmolzenem Glasrohre im Wasserbad erhitzl untersucht. In 40–42 Stunden war die Reaction beendet. Er hat dabei eine neue Verbindung entdeckt mit der Formel  $HgJ_2$ .  $NH_2CH_3$ .

#### Löslichkeitsverhältnisse.

In wässriger Kaliumjodidlösung sind alle drei Substanzen löslich. In Nitrobenzol und Alkohol ebenfalls, und zwar Substanz Nr. 4 am wenigsten, Substanz Nr. 2 besser, und Substanz Nr. 3 sehr gut. In Äther sind die Substanzen Nr. 4 und Nr. 2 nicht merklich löslich; die Substanz Nr. 3 dagegen sehr gut (das verursacht, daß die vom Rohr herausgenommene frische Substanz durch Äther zerfällt und nicht wie es Hajnóci¹) irrtümlicherweise meint, durch das Auflösen des Mercurijodids).

Die Substanzen Nr. 1 und Nr. 2 sind beständig, beim Auflösen wandeln sie sich nicht ineinander um. Das wurde dadurch bestätigt, daß ich die Substanzen Nr. 1 und Nr. 2 in kaltem Alkohol separat gelöst habe; dabei ist während der langsamen Verflüchtigung des Alkohols aus der einen Lösung nur die Substanz Nr. 1, aus der anderen Lösung nur die Substanz Nr. 2 auskrystallisiert.

Die krystallographisch untersuchten Krystalle von  $HgJ_2$ .  $NH_2CH_3$  habe ich teilweise aus einem mit Alkohol gereinigten Material durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol hergestellt. Die Substanzen Nr. 2 und Nr. 3 erhielt ich aus Nitrobenzol durch fractionierte Krystallisation des aus dem Rohr genommenen festen Reactionsproductes.

Bei der fractionierten Krystallisation haben sich anfangs die säulenförmigen und tafeligen Krystalle des Mercurijodidmethylamins mit etwas säulenförmigen Krystallen der Substanz Nr. 2 gebildet; später sind weniger tafelförmige Krystalle des  $HgJ_2$ .  $NH_2CH_3$  und die säulenförmigen und tafelförmigen Krystalle der Substanz Nr. 2 in größerer Menge zum Auskrystallisieren gelangt. Die letzte Fraction wurde durch das Anhäufen der Substanz Nr. 3 sehr concentriert; aus derselben krystallisierten die pyramidalen Krystalle der Substanz Nr. 2 und endlich fing auch die Substanz Nr. 3 an in langen, wirren Fasern sich auszuscheiden.

# Krystallographische Untersuchung.

Die Krystalle der Substanz Nr. 1 (Mercurijodidmethylamin  $HgJ_2$ .  $NH_2CH_3$ ) bilden lichtgrünlichgelbe 3—10 mm lange Säulen und Tafeln des rhombischen Systems.

Axenverhältnis: a:b:c=0,5793:4:0,5464. Die beobachteten Formen sind die Folgenden:

a {100}	$m\{440\}$
b {010}	$n \{120\}$
c {001}	0 {121}
d {101}	p {444}
i {011}	$r \{130\}$

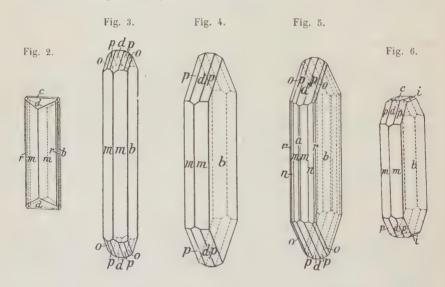
<sup>4)</sup> l. c. S. 88.

140 M. Löw.

Die wichtigeren gemessenen und berechneten Winkelwerte sind:

	Gemessen:	Berechnet:
b:m=(010):(110)=	$= 59^{\circ}55'$	
d:a = (404):(400) =	= 48 17	-
b:n=(010):(120)=	$= 40 \ 50\frac{1}{2}$	40047'54"
b:r = (010):(130) =		29 55
b:i = (010):(011) =	= 62 39	62 41 12
b:p=(040):(444)=	= 68 57	68 55 8
b:o=(010):(121)=	= 52 23	52 22 7
$m: m = (110): (1\overline{1}0) =$	$= 60 \ 10$	60 40

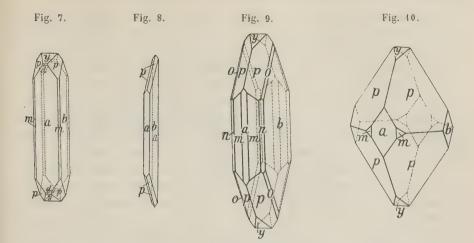
Die Endfläche b (010) ist immer gut entwickelt und wird nicht selten dominierend (tafeliger Typus). Beinahe immer sind noch vorhanden die Formen m (110), p (1111), d (101), zu welchen noch o (121), nicht selten e (001) und i (101) sich gesellen. Das Prisma r (130) wurde nur in zwei Fällen beobachtet. Die gewöhnlicheren Combinationen sind in den nachstehenden fünf Figuren (Fig. 2-6) dargestellt.



Die Substanz Nr. 2 (deren chemische Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist) bildet dunkelgelbe, 5—7 mm große, rhombische Krystalle, welche drei Typen darstellen, und zwar säulenförmige (Fig. 7), tafelförmige (Fig. 8 und 9) und pyramidale (Fig. 40) Krystalle.

Die beobachteten Formen sind die folgenden:

$a \{100\}$		n	{120}	0	{141}
b {010}			{001}		{102}
$m\{110\}$	٠		{121}		{101}



Axenverhältnis: a:b:c = 0,6168:4:0,7704.

Die wichtigeren gemessenen und berechneten Winkelwerte sind:

Gemessen:	Berechnet:
m:b = (110):(010) = 58020'	********
$a:y = (100):(102) \implies 68 \ 56$	
a:d=(100):(101)=5221	52°23′22″
$p:b = (121):(010) = 53  1\frac{1}{2}$	53 4 34
n:b = (120):(010) = 39 0	39 1 45
$o:b=(141):(010)=33\ 35$	33 35 21
m:p = (110):(121) = 43 3	43 3 10
$m: m = (110): (1\overline{1}0) = 63 \ 20$	63 20

Die gewöhnlichsten Formen sind: b {010}, a {100}, p {121} und y {102}. An den säulenförmigen Krystallen sind auch die Formen b {010} und a {100} die dominierenden; m {110} und d {101} stumpfen nur schwach die Kanten ab. Nachträglich wurde an einem tafelförmigen Krystall die Fläche e {001} noch aufgefunden; n {120} und o {141} kamen nur an den flächenreicheren Krystallen vor.

Die Krystalle der beiden Substanzen haben sehr glänzende und gut ausgebildete Flächen. Das beweist die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Winkelwerten. Die Krystallisation hat auch 2—3 Monate gedauert.

An den langen Fasern der Substanz Nr. 3 konnte ich nur einen Prismenwinkel von ca. 1310 bestimmen.

### Verhalten beim Erhitzen.

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr werden die Substanzen Nr. 4 und Nr. 2 erst rot. Läßt man sie abkühlen, so bleiben die Krystalle

unversehrt und werden wieder gelb. Beim weiteren Erhitzen werden beide Substanzen braun und flüssig; später wird die Flüssigkeit dünnflüssiger, fängt an aufzubrausen und verbreitet einen starken Methylamingeruch; dabei bildet sich ein bräunlichgelbes Sublimat, welches in frischem Zustande von Wasser nicht verändert wird. Wenn wir aber vor der Substanz das Rohr erhitzen und diese durch das erhitzte Rohr durchtreiben, so bildet sich das bräunlichgelbe Flüssigkeitsublimat in großer Menge, aus welcher nach einem Tage verworrene faserige Krystalle ausscheiden; diese werden, gleich der Substanz Nr. 3, schon durch Wasser zersetzt. Wenn wir das Erhitzen bis zum Erweichen des Glasrohrs (Natronglas) fortsetzen, dann zersetzt sich die Substanz Nr. 4 und Nr. 2 unter Kohlenausscheidung, indem das Glasrohr schwarz wird, und an den kälteren Stellen sublimiert  $HgJ_2$ .

Im Gegensatz dazu sublimiert aus der Substanz Nr. 3 schon bei gelindem Erwärmen  $HgJ_2$ . Methylamingeruch wird dabei überhaupt nicht beobachtet, nur bei stärkerem Erhitzen kann man einen schwachen Ammoniakgeruch wahrnehmen. Kohle scheidet sich nicht aus.

Aus dem bisher Gesagten sehen wir, daß bei dieser Reaction im Glasrohr drei voneinander verschiedene feste Reactionsproducte gebildet werden. Das  $HgJ_2.NH_2CH_3$  und die Substanz Nr. 2 stehen zwar chemisch einander sehr nahe, sind aber nicht isomorph, obwohl alle beide im rhombischen System krystallisieren, aber trotzdem sie sich nebeneinander ausscheiden, mit abweichenden, sehr beständigen Winkelwerten.

# X. Arsenoferrit, ein neues Glied der Pyritgruppe.

Von

H. Baumhauer in Freiburg (Schweiz).

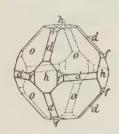
(Mit 4 Textfigur.)

Im Jahre 1881 machte Groth in dieser Zeitschrift (5, 253) folgende kurze Mitteilung über eine Pseudomorphose aus dem Binnental: »Eine Gneißstufe von der Alp Lercheltiny, welche unsere Sammlung (in Straßburg) Herrn Seligmann in Coblenz verdankt, zeigt, neben Eisenglanz und Adular, als jüngere Bildung aufgewachsen, einen rostbraunen Krystall von 4-44 cm Durchmesser, eine Combination des Oktaëders mit dem Hexaëder, ersteres etwas vorherrschend, und vom Ansehen einer Pseudomorphose von Brauneisenerz etwa nach Pyrit. Eine kleine Probe der Substanz lieferte jedoch bei der qualitativen Prüfung neben Eisenoxyd und Wasser einen Gehalt an Arsen, wahrscheinlich als arsenige Säure in dem Mineral enthalten. Da dasselbe keine Spur von Schwefelsäure enthält, so liegt die Vermutung nahe, daß es aus Arseneisen durch Oxydation entstanden sei, d. h. aus der bisher noch nicht aufgefundenen, krystallographisch dem Pyrit entsprechenden Verbindung FeAs2. Ob diese Vermutung richtig ist, kann natürlich nur durch die Auffindung der noch nicht umgewandelten Substanz entschieden werden, zu deren Aufsuchung vielleicht diese kurze Notiz die Anregung gibt.«

Ich selbst gelangte nun schon vor mehreren Jahren in den Besitz einer kleinen Gneißstufe aus dem Binnental, welche neben Feldspat und sehr kleinen zierlichen Quarzkryställchen (mit Prisma  $m,\ r,\ r',\ s$  und x) mehrere etwa 2—5 mm große Krystalle des obigen Minerals trägt. Die Farbe der Krystalle ist dunkelbraun, ihre Flächen sind zwar etwas matt, zeigen aber doch noch ziemlich lebhaften Glanz und geben am Goniometer brauchbare Reflexe. Doch sind die Krystalle von einzelnen unregelmäßigen Sprüngen durchsetzt, was darauf hindeutet, daß ihre Substanz sich nicht mehr im ursprünglichen Zustande befindet. Feine Splitter scheinen rubinrot durch, und ein kleiner, aus einem Krystall angefertigter, wahrscheinlich

parallel einer Hexaëdersläche gerichteter Schliff ist rot durchsichtig und homogen (ohne etwaige, auf Pseudomorphose deutende Faserbildung), erweist sich aber zwischen gekreuzten Nicols als doppeltbrechend und aus Teilen bestehend, welche nicht gleichzeitig auslöschen.

Von besonderem Interesse ist die Krystallform des Minerals (s. beistehende Figur). Es erscheinen nicht nur, wie schon Groth beobachtete,



das Oktaëder und das Hexaëder, wobei ersteres stark vorherrscht, sondern dazu tritt das Dodekaëder und ein Pentagondodekaëder. Letzteres ist aber nicht das zunächst zu erwartende Pyritoëder, sondern das beim Pyrit weit seltenere  $f = \pi \{310\}$ . Dieser Umstand bestätigt einerseits die Annahme von Groth, daß es sich nicht etwa um eine Pseudomorphose nach Pyrit handelt, andererseits deutet er doch darauf hin, daß hier in der Tat ursprünglich ein Mineral

aus der Pyritgruppe vorliegt. Die an ein paar Kryställchen angestellten Messungen führten allerdings wegen manchmal auftretenden doppelten Reflexen bezw. nicht guter Flächenausbildung, wohl auch infolge des veränderten Zustandes der Krystalle zu teilweise ziemlich stark schwankenden, nur mäßig stimmenden Resultaten.

$$(140): (340) = 26^{\circ} \ 5\frac{1}{2}' - 26^{\circ} 32\frac{1}{2}',$$
 Mittel:  $26^{\circ} 18'$ , ber.:  $26^{\circ} 34'$ ;  $(100): (310) = 17 \ 53\frac{1}{4} - 49 \ 47\frac{1}{2}$ ,  $\Rightarrow 18 \ 42\frac{1}{2}$ ,  $\Rightarrow 18 \ 26$ .

Dennoch ist das Symbol  $\pi$  {340} wohl als gesichert anzunehmen. Das Pyritoëder  $\pi$  {240} würde dieselben Winkelwerte, nur in umgekehrter Reihenfolge erfordern: (410): (240) = 48°26′, (400): (210) = 26°34′. Daß aber nicht etwa eine Verwechslung mit  $\pi$  {240} stattgefunden, wurde durch erneute Prüfung festgestellt.

Für die chemische Untersuchung, welche Herr Dr. A. Schneider, Assistent am hiesigen ersten chemischen Universitätsinstitut, auszuführen so freundlich war, konnte ich der Stufe nur eine sehr geringe Menge des Minerals entnehmen. Es war deshalb nicht möglich, vorher eine eingehende qualitative Prüfung vorzunehmen, sondern es kam nur darauf an, womöglich das Atomverhältnis zu bestimmen, in welchem Arsen und Eisen vorhanden sind. Das Mineral ist schon in Salzsäure löslich. Die nur 0,0922 g betragende Menge wurde indes vorsichtig in Königswasser (mit Vorlage) gelöst, wobei ein kleiner Rückstand verblieb, welcher wohl aus Kieselsäure und beigemengter fremder Substanz besteht (die Krystalle schließen zuweilen winzige Bröckchen von Feldspat ein). Aus der Lösung wurde (unter Eiskühlung) Arsen als  $As_2S_5$  gefällt und gewogen. Die rückständige Lösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingedampft und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, neben Eisenhydroxyd anscheinend

etwas Thonerde enthaltend, wurde geglüht und gewogen, hierauf durch längere Digestion mit concentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade extrahiert, schließlich das Eisenhydroxyd aus der so erhaltenen Lösung mit Ammoniak gefällt und als  $Fe_2O_3$  gewogen. Die Menge von  $Al_2O_3$  wurde aus der Differenz von  $Fe_2O_3$  gegen den ursprünglichen geglühten Niederschlag ermittelt. Das Gewicht des oben erwähnten unlöslichen Rückstandes wurde nicht bestimmt. Daß bei der so geringen Substanzmenge mit einem relativ hohen Verlust zu rechnen ist, bedarf keiner besonderen Erwähnung, trotzdem war das Resultat ein interessantes. Herr Dr. Schneider fand:

$$As_2S_5 = 0.0707 \text{ g}$$
  
 $Fe_2O_3 = 0.0199 \text{ s}$   
 $Al_2O_3 = 0.0118 \text{ s}.$ 

Aus dem gefundenen Arsenpentasulfid berechnet sich die Menge des Arsens zu 0,0342 g, aus dem Eisenoxyd diejenige des Eisens zu 0,0439 g, zusammen 0,0481 g. Dies ergibt in Procenten nur für diese beiden Elemente:

$$As \dots 71,10^{0}/_{0}$$
  
 $Fe \dots 28,90 \times 1$ ).

Dieses Verhältnis entspricht aber fast genau dem Verhältnisse von zwei Atomen Arsen zu einem Atom Eisen, denn für FeAs<sub>2</sub> berechnet sich:

$$As ... 72,84 \, {}^{0}/_{0}$$
  
 $Fe ... 27,16 \,$ 

Zieht man also allein dieses Resultat der chemischen Untersuchung in Betracht, so findet man darin unter den obwaltenden Schwierigkeiten zwar keinen Beweis, aber doch eine ziemlich große Wahrscheinlichkeit für die — auch durch die krystallographischen Verhältnisse unterstützte — Annahme, daß unser Mineral in seinem ursprünglichen, nicht durch spätere chemische Einwirkungen alterierten Zustande in der Tat die Verbindung FeAs<sub>2</sub> dargestellt habe. Es wird deshalb gestattet sein, dieses Mineral, von welchem unveränderte Krystalle vielleicht im Binnental noch einmal aufgefunden werden, mit einem besonderen Namen zu belegen, als welchen ich die Bezeichnung Arsenoferrit vorschlagen möchte. Während bekanntlich im weißen Dolomit des Binnentals Arsenverbindungen reichlich und in außerordentlicher Mannigfaltigkeit auftreten, treffen wir hier ausnahmsweise und offenbar nur sehr spärlich erscheinend, eine solche Verbindung in dem, jenen Dolomitschichten unmittelbar benachbarten Gneiß an.

<sup>4)</sup> Eine nachträglich zur Controlle ausgeführte Bestimmung des Eisenoxyds auf titrimetrischem Wege lieferte 0,0493  $Fe_2O_3$  (daraus folgend 0,0424  $Al_2O_3$ ). Hieraus ergaben sich die, den obigen fast gleichen Zahlen 74,70  $^0$ /<sub>0</sub> As und 28,30  $^0$ /<sub>0</sub> Fe.

# XI. Über Pyritkrystalle von Spanish Peaks in Colorado.

Von

## K. Zimányi in Budapest.

(Mit 4 Textfigur.)

W. T. Schaller<sup>1</sup>) beschrieb formenreiche Pyritkrystalle von Spanish Peaks; die beobachteten Formen waren sämtlich positiver (linker) Stellung nur ist die Reihenfolge der Indices nicht die gewöhnlich gebrauchte.

Herr Schaller hatte die liebenswürdige Freundlichkeit und übersandte mir zwei Pyritkrystalle zur Untersuchung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Wie mir Herr Schaller schrieb, ist, ausgenommen diese zwei Krystalle, sein übriges Untersuchungsmaterial bei einer Feuersbrunst zugrunde gegangen.

Die gemessenen zwei Krystalle, von der Größe 5-7-9 mm und 6-7-11 mm hatten durch das Vorherrschen der Formen  $\mathcal{F}\{430\}$  und  $e\{210\}$  pyritoëdrischen Habitus; an jedem der beiden Krystalle waren noch einige schmale Pentagondodekaëderslächen und in manchen Oktanten auch kleine Flächen anderer Formen ausgebildet.

An den beiden Krystallen wurden folgende 15 Formen nachgewiesen:

	1. Krystall:	2. Krystall:
$a \{100\}$	*	*
{10.1.0}	*	
$B\{810\}$	. *	
e {210}	*	*
$l = \{530\}$	*	
$\Gamma\{750\}$		*
<b>三</b> {49.44.0}		*
9 (430)	*	*
i {970}	*	*
$\nu \ \{650\}$	*	*
d {440}	*	*
0 {111}	*	*
n {211}	. *	*
$p \{221\}$	*	*
s {324}	*	*

<sup>4)</sup> U. S. Geolog. Survey. Bulletin. 4905, Nr. 262, 433—435. Refer. diese Zeitschr. 4907, 43, 394.

Mit Ausnahme von  $\Xi(19.14.0)$  führt Schaller alle diese Formen an, beobachtete aber außer diesen noch acht am Pyrit schon bekannte und zwei neue, nämlich  $\{740\}$  und  $\{431\}$ .

 $\mathcal{F}\{430\}$  und  $e\{240\}$  sind beinahe mit gleich großen, gestreiften Flächen ausgebildet, es folgt diesen  $d\{440\}$  mit gestörter Oberfläche;  $o\{444\}$  und  $n\{244\}$  sind von mittlerer Größe, die übrigen Formen haben kleine oder schmale Flächen, ohne jede Streifung und spiegeln tadellos.

{10.1.0} wurde auch an dem Pyrit von Ötösbánya¹) (Kotterbach), Gilpin Co.²) und Novi-Seher (Bosnien)³) als nicht sichere Form beobachtet; an den Krystallen von Spanish Peaks geben seine schmalen Flächen, scharfe, einheitliche Reflexe.

 $\Gamma$  {750} ist ebenfalls eine seltene Form, zuerst beobachtete sie Struever<sup>4</sup>), vor einigen Jahren Lacroix<sup>5</sup>) an dem Pyrit von Saint-Pierre d'Allevard, und Kispatič an einem Pyrit von Bosnien<sup>6</sup>).  $\Xi$  {19.44.0} wurde meines Wissens nur an dem Pyrit von Brosso<sup>7</sup>) nachgewiesen; Goldschmidt<sup>8</sup>) betrachtet diese Form wegen des ungewöhnlichen Symbols als Vicinale von  $\mathcal{F}$  {430} zu welcher sie zweifelsohne sehr nahe steht, und führt sie in seinen »Winkeltabellen« nicht mehr an. Brugnatelli sagt von dieser Form, daß sie immer wenig entwickelt sei, aber die Flächen seien stets sehr glänzend und gestatten sehr genaue Messungen. Ich fand diese Form nur mit einer schmalen, aber tadellos spiegelnden Fläche neben der breiten, gestreiften, ebenfalls gut reflectierenden Fläche von  $\mathcal{F}$  {430}.

 $j\{970\}$  ist mit schmalen, sehr glänzenden Flächen entwickelt; diese Form kommt auch an dem Pyrit von Bélabánya $^9$ ) und Ötösbánya $^{10}$ ) (Kotterbach) vor.

Die Figur auf S. 148 stellt die charakteristische Form einer der gemessenen Krystalle in idealer Ausbildung dar.

Die von Schaller gemessenen Positionswinkel am zweikreisigen Goniometer, wie auch meine Messungen, stimmen mit den theoretischen Werten sehr gut überein. In der folgenden Winkeltabelle bezieht sich n auf die Zahl der gemessenen Kanten.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1904, 39, 140.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1907, 44, 146.

<sup>3)</sup> Földtani Közlöny. 1911, 41, 190—192.

<sup>4)</sup> G. Struever, Pirite del Piemonte e dell' Elba. Torino, 4869. 8 p. und 22 p. Tav. VI, Fig. 402.

<sup>5)</sup> Mineralogie de France. Paris 4897, 2, 590.

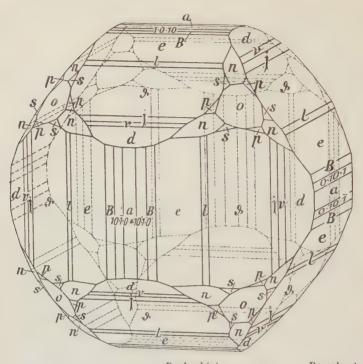
<sup>6)</sup> Tschermak's Mineralog. u. petrogr. Mitteil. 1909, 28, 297-298.

<sup>7)</sup> Diese Zeitschr. 1886, 11, 362-364.

<sup>8)</sup> Index d. Krystallformen. Berlin 1890, 2, 506.

<sup>9)</sup> Mathem. és természettud. Értesitő. 4898, **16**, 273—297. — Refer. diese Zeitschr. 4900, **32**, 648.

<sup>10)</sup> Diese Zeitschr. 1904, 39, 125-141.



		Ве	oba	chtet:	n	Bere	chnet:
a: = (10)	00):(40.4.0)	==	50	47'	4	50	$42\frac{3}{4}'$
$:B \Longrightarrow$	: (840)		7	$4.\frac{1}{2}$	2	7	$7\frac{1}{2}$
: e ==	: (210)	====	26	$32\frac{1}{2}$	4.4	26	34
: l =	: (530)	==	30	$54\frac{1}{2}$	4	30	$57\frac{3}{4}$
$: \Gamma =$	: (750)	==	35	39	4	35	321
: <i>E</i> =	: (49.44.0)		36	22	4	36	23
$: \vartheta =$	: (430)	===	36	53	4.4	36	$52\frac{1}{4}$
:j =	: (970)	==	37	52	5	37	$52\frac{1}{2}$
: v ==	: (650)	==	39	47	9	39	$48\frac{1}{4}$
: d =	: (440)		44	58	45	45	0
o: a = (1	44): (400)		54	45	3	54	4.4
:p =	: (224)	= 7	15	51	3	45	471
: d =	: (440)	==	35	43	3	35	$45\frac{3}{4}$
n: a = (2	11):(100)	-	35	25	3	35	$15\frac{\hat{3}}{4}$
e: n = (2)	10):(211)	-	24	8	4	24	51
:p =	: (212)	====	41	4.9	3	41	4.9
: 8 ===	: (243)		53	24	2	53	18
o:e = (1	44): (240)	=	39	4.4	4	39	14
; s ==	: (324)		22	16	2	22	$42\frac{1}{2}$
Budapest, i	m Mai 1912.						_

# XII. Über Kieselzinkerz von Santa Eulalia bei Chihuahua, Mexico, ein Beitrag zur Kenntnis der Krystallformen dieses Minerals.

Von

M. Seebach (Heidelberg) und F. P. Paul (Sydney).

(Hierzu Taf. IV-VI.)

Über das durch auffallend schöne und interessante Kieselzinkerzkrystalle ausgezeichnete Vorkommen von Santa Eulalia bei Chihuahua in Mexico, das dem altberühmten Altenberger Vorkommen dieses Minerals hinsichtlich der Größe und Schönheit der Krystalle kaum nachstehen dürfte, sind bisher zwei krystallographische Arbeiten erschienen: die eine von M. II. Ungemach (Contribution à la Minéralogie du Mexique; 4. Calamine de Santa Eulalia, Chihuahua; Bull. Soc. Franç. Min. 4910. 33, Nr. 8, 405-407), die andere von J. E. Pogue (On Calamine Crystals from Mexico; Proc. Unit. Stat. Nat. Mus. Washingt. 4914, 39, 574-572; Zeitschr. Kryst. 4914, 45, 455).

Von Ungemach wurden 42 Formen beobachtet. Unter diesen sind zwei, die wir trotz sorgfältigster Beobachtung an unseren Krystallen nicht auffinden konnten.

Pogue stellte an seinen Krystallen 9 Formen fest, die sämtlich schon von Ungemach gefunden worden waren. Eine derselben gehört zu den von uns nicht constatierten.

Nr.	Ungemach	Pogue	Miller	Goldschmidt		
141.	ongomaon	10500	JATITOI	Buchstabe	Symbol	
4	p ±	c+	004	c	0	
2		b	010	$\alpha$	0 co	
3	$\begin{pmatrix} g^1 \\ h^1 \end{pmatrix}$		400	b	$\infty$ 0	
4	m	m	110	m	$\infty$	
0.5	$g^2$		130	0	OO 3	
6	e1 ±	e+	014	e	0.4	
7	e3+	i+	034	i	0.3	
8	a1±	8+	4 0 4	8	4.0	
9	$a^{\frac{1}{3}} +$	t+	304	t	. 30	
10	e <sub>3</sub> —	v	121.	v	12	
011	λ +		1 4 1	λ λ	14	
12	$a_3\pm$	u+	211	u	21	

In der vorstehenden Tabelle sind die von Ungemach und Pogue beobachteten Formen zusammengestellt, die von uns nicht gefundenen mit Obezeichnet. + bedeutet das Auftreten der Formen am analogen, — am antilogen Pol.

Einer der von Ungemach gemessenen Krystalle ist durch reiche Formenentwicklung am antilogen Pol besonders ausgezeichnet; er zeigt dort von den 5 überhaupt am antilogen Pol bekannt gewordenen Formen 4.

Im Sommer 1910 hatten wir bereits mit der Untersuchung von Krystallen unseres Fundortes begonnen, die aber mangels weiteren geeigneten Untersuchungsmaterials und durch einen längeren Aufenthalt des einen von uns in Socorro eine Unterbrechung erlitt. Die wenigen damals gemessenen Krystalle stammten von einer Stufe, die F. P. Paul aus Mexico mitgebracht hatte und die außer zwei für Kieselzinkerz neuen Formen eine weitere zeigten, die in den Arbeiten von Ungemach und Pogue nicht erwähnt ist.

Dieses Ergebnis veranlaßte uns, als F. P. Paul im vorigen Jahre von Socorro zurückkehrte und eine größere Anzahl besonders schöner Kieselzinkerzstufen mitbrachte, die er in den Potosi Gruben bei Santa Eulalia gesammelt hatte, unsere Arbeit wieder aufzunehmen in der Hoffnung, durch Untersuchung einer größeren Anzahl von Krystallen vielleicht einiges für die Krystallographie des Kieselzinkerzes Beachtenswertes zu finden. Durch sorgfältige Messung einer Reihe von Krystallen auf einem Goldschmidtschen zweikreisigen Goniometer gelang es uns, dank der bedeutenden Vorteile eines solchen Instruments vor einem einkreisigen — namentlich auch wegen seiner vorzüglichen Optik und vorteilhaften Abblendevorrichtungen — noch eine größere Anzahl von Formen auffinden zu können, die von den genannten Forschern an ihren Krystallen nicht beobachtet worden waren. Da sich unter diesen 10 für Kieselzinkerz neue Formen befinden, nehmen wir Veranlassung, die Resultate unserer Untersuchungen im folgenden mitzuteilen.

Im Auschluß an die specielle Untersuchung des Vorkommens von Santa Eulalia geben wir eine zusammenfassende Darstellung aller bisher bekannt gewordenen Formen des Kieselzinkerzes, diese zugleich einer kritischen Prüfung unterziehend.

Das folgende Literaturverzeichnis enthält die wesentlichen Publicationen über die Krystallformen des Kieselzinkerzes. Hintze macht zwar in seinem Handbuche der Mineralogie (4897, 2, 4313—4327) sehr ausführliche Mitteilungen über dieses Mineral; indessen ist seit Erscheinen des genannten Werkes unsere Kenntnis der Krystallformen des Kieselzinkerzes durch eine beträchtliche Anzahl von Einzelarbeiten bereichert worden, sodaß eine ergänzende Literaturübersicht nicht unwillkommen sein mag.

Hinter den Literaturcitaten, die sich auf selbständige Arbeiten beziehen, wurden die Fundorte der beschriebenen Krystalle angegeben.

# Literaturverzeichnis zur Krystallographie des Kieselzinkerzes.

- Hausmann, Handb. Min. 1, 343. 1813
- 1817 Breithaupt, Hoffm. Min. 41, 90.
- 1821 Leonhard, Handb. Orykt. 316.
- 1822 Haüy, Traité Min. 4, 175. — Altenberg.
- Breithaupt, Charakt. Min.-Syst. 52. 1823
- Phillips, Introduct. Min. 354. 1823
- 1824 Mohs, Grundr. Min. 2, 425. — Altenberg.
- 1826 Beudant, Lehrb. Min. 324.
- 1826 v. Leonhard, Handb. Min. 216.
- 1828 Hartmann, Handb. Min. 564.
- 1828 Naumann, Lehrb. Min. 494.
- 1829 Walchner, Handb. Min. 1, 414.
- 1831 Glocker, Handb. Min. 2, 864.
- Beudant, Lehrb. Min. 2, 490. 1832
- Breithaupt, Charakt, Min.-Syst. 431. 1832
- 1835 Shepard, Treat. Min. 1, 479.
- 1837 Dana, Syst. Min. 212.
- Levy, Coll. Heuland, 3, 248. Altenberg. 1837
- Kobell, Grundz. Min. 292. 1838
- Mohs-Zippe, Anfangsgr. Naturg. Mineralr. 2, 429. Altenberg. 1839
- Lévy, Ann. min. 4. Sér. 4, 510. Altenberg. 1843
- 1843 Riehs und Rose, Abh. Berl. Akad. Wiss. 70. Pogg. Ann. Phys. 59, 362. — Altenberg, Scharley b. Tarnowitz, Bleiberg, Rézbánya, Nertschinsk.
- Dufrénoy, Traité Min. 2, 603. 1845
- 1847 Breithaupt, Handb. Min. 488.
- 1847 Hausmann, Handb. Min. 2(4), 753.
- 1852 Miller, Phillips Min. 406.
- Dauber, Pogg. Ann. Phys. 92 (168 d. ganz. Folge), 245. Altenberg. 1854
- Kolenati, Die Minerale Mährens, Brünn, 60. Kratzdorf i. Mähren. 1854
- Dana, Syst. Min. 343. 1855
- Vogl, Gangverhältn. u. Mineralreicht. Joachimsthals, Teplitz. Joachimstal. 1856
- 1857 Grailich und Lang, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 27, 42. - Altenberg.
- Greg und Lettsom, Man. Min. Great Brit. a. Irel. 428. Derbyshire, 1858 Leadhills.
- Hessenberg, Mineralog. Notiz., 2, 20; Senckenberg Abh. 2, 260. Alten-1858 berg, Raibl.
- Schrauf, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 38, 789. Altenberg. 1859
- 1860 Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 39, 916. - (Revision der vorhandenen Beobachtungen).
- Zepharovich, Min. Lexik., 1,210. Joachimsthal (Eliaszeche, Geistergang). 1859
- Peters, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 44, 139. Rézbánya. 1861
- 1862 Des Cloizeaux, Manuel Min., 1, 117. — Altenberg.
- Quenstedt, Handb. Min. 369. 1863
- Dana, Syst. Min., 407. 1868
- 1874 Blum, Lehrb. Min., 447.
- Baumhauer, N. Jahrb. Min., 6. Altenberg. 1876
- Leonhard, Mineralogie Badens, 49. Hausbaden b. Badenweiler. 1876
- Seligmann, Zeitschr. Kryst., 1, 342. Altenberg. 1877

- 4878 Groth, Min. Samml. Univ. Straßburg, 220. Santander, Bleiberg, Kreuth i. Oberbayern, Bethlehem i. Pennsylv., Syrianoff a. Altai.
- 4880 Schmidt, Verh. nat. med. Ges. Heidelberg, N. S., 2, 5. Heft.
- 1884 Brunlechner, Mineral. Kärntens, 53. Obir, Petzen.
- 4884 Tschermak, Lehrb. Min. 492.
- 1884 Thomson, Min. Mag., 5, 332. Wanlockhead (Schottland).
- 1886 Bauer, Lehrb. Min., 438.
- 1886 Cesaro, Bull. soc. franç. min., 9, 242. Altenberg.
- 1886 Schalch, N. Jahrb. Min., B.-Bd. 4, 188. Groß-Pöhla i. S.
- 1886 Schulze, Mitteil. naturw. Ver. Neu-Vorpomm. u. Rügen, 18, 59. Altenberg.
- 4887 Wollemann, Verhandl. phys.-med. Ges. Würzburg. N. F., 20. Hausbaden b. Badenweiler.
- 4888 Goldschmidt, Index Kristallf., 2, 227.
- 4888 Traube, Die Minerale Schlesiens, 449. Tarnowitz, Miechowitz, Danielitz, Dombrowka, Beuthen.
- 4889 Bauer und Brauns, N. Jahrb. Min., 4889(1), 4. Altenberg.
- 4894 Althans, Jahrb. geol. Landesanst., 12, 65. Grube Redlichkeit b. Radzionkau, Neue Helenegrube b. Scharley.
- 1894 Jereméjew, Verh. russ. min. Ges. (2), 28, 539. Targyl (Prov. Semipalatinsk).
- 1892 Jereméjew, Ref.: Bibl. géol. Russie. 8, für 1892, S. 97. (1893). Targyl (Prov. Semipalatinsk).
- 4892 Klockmann, Lehrb. Min., 339.
- 1893 Brunlechner, Jahrb. naturhist. Land.-Mus. Kärnten, H. 22, 490. Bleiberg i. Kärnten.
- 4894 Molengraff, Zeitschr. Kryst., 22, 453, 454. Transvaal (Marico-Distrikt).
- 4894 Pratt, Amer. Journ. Sci. (3), 48, 243, 244. Clear Creek (Colorado), Sterling Hill (N. Jersey).
- 1894 Traube. Zeitschr. deutsch. geol. Ges., 46, 65, 66. Radzionkau.
- 4894 Zimányi, Földt. Közl., 24, 360 (ung.), 399 (deutsch). Moravicza.
- 1896 Artini, Riv. Min. Ital., 16, 49; Atti soc. ital. sc. nat., 35, 219. Gorno.
- 4897 Buttgenbach, Ann. Soc. géol. Belge, 24, 40. Moresnet b. Aachen.
- 4897 Goldschmidt, Kryst. Winkeltabellen, 497.
- 1897 Riva, Rendic. Accad. Lincei, 6, (1), 427. Nebida (Sardinien).
- 4898 » Riv. min. e crist., 18, 54. Nebida.
- 1898/99 Buttgenbach, Ann. Soc. géol. Belge, 26, 153. Moresnet b. Aachen.
- 4899 Riva, Rendic. ital. lomb. sc. lett. Milano, 32, 353. Rosas Nel Sulcis (Sardinien).
- 4900 Artini, Rendic. ital. lomb. sc. lett. Milano, 33, 4477. Casa delle Miniere b. Laorca (Lombardei).
- 4900 Kaiser, Centralbl. Min., 97. Laurium 1).
- 4901 Artini, Riv. min. e crist., 26, 58. Casa delle Miniere b. Laorca (Lombardei).
- 4904 Heddle, Min. Scotland, 2, 73. Wanlockhead (Schottland).
- 1903 Artini, Atti Soc. Ital. Sc. Nat., 42, 101. Camisolo (Sassinatal).
- 4903 Revutzky, Bull. Soc. Imp. Nat. Moscou, 4, 435. Grube Pervoblagodatny a. Ural.

<sup>4)</sup> Über das Vorkommen von Kieselzinkerz bei Laurium vergl. nach E. Kaiser (Centralbl. Min. 4900, S. 97):

A. Cordella, La Grèce sous le rapport géolog. et minéralog. Paris 1878. S. 116.

A. Cordella, Στοιχεῖα Θουατολογιας. Athen 1888, S. 173.

A. C. Christomanos, Tschermaks min. u. petr. Mitt. 1897, 16, 360.

- Samojloff, Verhandl. k. russ. min. Ges. St. Petersb., 40, 25, Taininskij-1903 Grube, Kadainskij-Grube (Transbaikalien).
- 1904 Rogers, Univ. Geol. Surv. Kansas, 8, 495. - Galena-Joplin, Granby. Aurora, Lone Elem (Joplin).
- Hintze, Handb. Min., 2, 4343. 1906
- Pilipenko, Nachr. Tomsk. Univ., 3. Syrianow'sche Grube i. Altai. 1906
- Revutzky, Bull. Soc. Imp. Nat. Moscou, Nr. 4 und 2, 243, Olkusz (Gouv. 4906 Kielce, Polen), Grube Herkules in Brobowniki b. Siewierz (Polen).
- 1907 Goldschmidt, Zeitschr. Kryst., 43, 586.
- 1907 Johnsen, N. Jahrb. Min., B.-Bd. 23, 290. — Altenberg.
- Russel, Min. Mag., 14, 354. Silvermines district (Co. Tipperary, Irland) 1907
- Billows, Riv. min. e crist., 34, 7 (52). Ghergur (Algerien). 1908
- Farrington und Tillotson, Field Columbian Mus. Publ., 129, Geol. 1908 ser., 3, Nr. 7, 438, - Leadville (Colorado),
- Spencer, Min. Mag., 15, 34. Broken Hill (N.W.-Rhodesia). 1908
- 1908 Zambonini, Atti Accad. Sci. Napoli (2. Ser.), 2, 35, 40.
- Dana, Syst. Min., 546, App., 1, 42, App., 2, 24. 1909
- 1909 Ford und Ward, Amer. Journ. Sci., 4. Ser., 28, (178), 485. - Organ Mts., Donna Anna Co. N. Mexico.
- 1910 Ungemach, Bull. Soc. Franç. Min., 33, 405-407. - Santa Eulalia (Chihuahua); Cosihuiriachic (Mexico).
- 1911 Goldschmidt und Schroeder, Zeitschr. Kryst., 49, 435. — Altenberg.
- Pogue, Zeitschr. Kryst., 49, 455; Proc. Unit. Stat. Nat. Mus., 39, 574, -1911 Chihuahua.

#### Beobachtete Formen.

Es wurden 24 Krystalle gemessen, die 33 Formen lieferten. Von diesen gehören 18 zu den bisher bekannten. Unter den übrigen 15 neuen Formen

Bekannte Formen	Neue Formen						
Dekannte Formen	sicher	unsicher bzw. vicinal					
Nr. Buch- stabe Miller schmidt	Nr. Buch- stabe Miller schmidt	Nr. Buch- stabe Miller schmidt					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					

dürfen 10 als gesichert gelten; die anderen sind unsichere Formen bezw. Vicinalen. Außerdem wurden noch etwa 50 Krystalle auf dem Instrument durchgemustert, die jedoch keine neue Formen oder sonst beachtenswerte Erscheinungen zeigten.

Aufstellung, Elemente und Buchstaben sind dieselben wie in Gold-

schmidt's Winkeltabellen.

# Bestimmung des analogen und antilogen Pols.

Unter allen von uns gemessenen und durchgemusterten Krystallen fanden sich nur zwei, bei denen auch das antiloge Ende frei entwickelt ist: die übrigen waren sämtlich mit der antilogen Seite aufgewachsen. Da die pyroëlektrischen Eigenschaften des Kieselzinkerzes durch eine Reihe von Arbeiten<sup>1</sup>, unter welchen die von Riess und Rose, namentlich aber die von Bauer und Brauns diesen Gegenstand ausführlich behandeln, genugsam bekannt geworden sind, erschien es wegen der geringen Anzahl beiderseitig ausgebildeter Krystalle nicht von Bedeutung, an ihnen das pyroëlektrische Verhalten speciell zu studieren. Wir beschränkten uns vielmehr darauf, die elektrische Polarität der einzelnen Krystalle in der von Farrington und Tillotson (l. c. 1 angegebenen einfachen Weise folgendermaßen zu untersuchen.

Die Krystalle werden an dünnen seidenen Fäden aufgehängt und durch Erwärmen elektrisch erregt. Nähert man ihnen dann entweder einen durch Reiben mit einem seidenen Tuche elektrisch gemachten Glasstab oder eine mit einem wollenen Tuche elektrisierte Siegellackstange, so wird das beim Abkühlen sich negativ verhaltende analoge Ende der Krystalle vom elektrisch positiven Glasstabe angezogen, bezw. von der elektrisch negativen Siegellackstange abgestoßen. Umgekehrt verhalten sich die gewöhnlich abgebrochenen antilogen Krystallenden.

Der Grad der Erwärmung spielt bei diesen Versuchen, die wegen ihrer Einfachheit zum Demonstrieren in Vorlesungen empfehlenswert sind, keine wesentliche Rolle. Es genügt schon eine Erwärmung der Krystalle mit der Hand, um sie hinreichend elektrisch zu erregen.

Die von Bauer und Brauns (N. Jahrb. Min. 1889, (I), 11) gemachte Beobachtung, daß die elektrische Erregung (bei abnehmender Temperatur)

<sup>1;</sup> Köhler, Pogg. Ann. 4829, 17, 448.

Hankel, Pogg. Ann. 4840, 49, 503.

Riess und Rose, Abh. Berl. Akad. Wiss. 1843, S. 70, Ausz. Pogg. Ann. 1843, 59, 368.

J. und P. Curie, Bull. soc. min. de France 1880, 3, 91.

Bauer und Brauns, N. Jahrb. Min. 1889, (I), S. 10.

Farrington und Tillotson, Field Columbian Mus. Publ. 429, 4908, Geol. Ser., 3, (Nr. 7), 439.

im allgemeinen um so stärker ist, je länger man die Erwärmung der Krystalle bis zu einer gewissen Zeitgrenze fortsetzte, schien sich auch bei unseren Versuchen zu bestätigen.

# Beschreibung der einzelnen Krystalle.

Wo bei der Beschreibung der Einzelkrystalle nicht besonders darauf hingewiesen ist, sind die Krystalle mit dem antilogen Pol aufgewachsen und zeigen Terminalflächen nur am analogen Ende. Näheres über Flächenbeschaffenheit findet sich bei der Beschreibung der einzelnen Formen.

Die Bezeichnung der einzelnen Flächen einer Form geschah in der Weise, daß den Buchstaben für die Einzelflächen Ziffern angehängt wurden, die den Quadranten angeben, in welchem sie liegen. Bei den Flächen am antilogen Pol wurde der Buchstabe der entsprechenden Gegenfläche des analogen Poles unterstrichen.

Es bedeutet also  $u_2$  die Fläche u im zweiten Quadranten der oberen Krystallhälfte,  $u_4$  die Gegenfläche von  $u_4$  am antilogen Ende des Krystalls.

Bei der Bezeichnung der relativen Flächengröße steht die Form mit den größten Einzelslächen an erster Stelle, die anderen folgen im Sinne der Abnahme der Flächengröße.

**Krystall I** (Tafel IV, Fig. 4<sup>a</sup>, 4<sup>b</sup>). Flächen sämtlich ehen und vorzüglich spiegelnd, mit Ausnahme von  $a = (010)0\infty$ , das an allen Krystallen immer stark vertical gestreift ist.

Dimensionen: 4:4,8:44 mm.

Combination:  $\alpha$ bm e r sŧ 040 400 440 044 403 404 Miller: 0.04 304

Goldschmidt:  $0 \quad 0\infty \quad \infty 0 \quad \infty \quad 01 \quad 40 \quad 10 \quad 30$ 

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 b_4 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots r_2 r_4 \ldots s_2 s_4$  $\dots t_2 t_4 \dots$ 

 $r = (403)\frac{1}{2}0$  ist für den Fundort neu.

Relative Flächengröße: a m e t b c r s.

**Krystall II** (Tafel IV, Fig.  $5^a$ ,  $5^b$ ). Terminalflächen zum Teil schwach gekrümmt und facettiert.

Dimensionen: 3,7:4:5 mm. 5 5 Combination: c a b m  $U^1$  e  $(r)^1$   $\Gamma^1$  A s t A (y)  $\Xi$ 001 010 100 110 014 011 103 307 409 101 301 459 112 549 

<sup>4),</sup> Die in Klammern beigefügten Formen sind an den betreffenden Krystallen nicht selber ausgebildet, sondern durch Vicinalen vertreten. \* bedeutet, daß die betreffende Form für Kieselzinkerz neu ist, die mit? versehenen Formen sind unsicher bezw. vicinal.

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 b_4 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots U_1 U_3 \ldots e_1 e_3 \ldots (r)_2$   $(r)_4 \ldots \Gamma_4 \ldots A_2 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots A_1 A_4 \ldots (\gamma_1) (\gamma_4)$  $\ldots \Xi_1 \Xi_4 \ldots$ 

Die neue Form  $U = (014)0\frac{1}{4}$  ist am Krystall mit zwei Flächen ausgebildet.

 $r=(103)\frac{4}{3}0$  und  $\gamma=(112)\frac{1}{2}$  sind selber nicht zur Entwicklung gekommen, sondern durch die Vicinalformen  $\Gamma=(307)\frac{3}{7}0$  und  $\varDelta=(409)\frac{4}{9}0$ , bezw.  $\varDelta=(459)\frac{4}{9}\frac{5}{9}$  und  $\varXi=(549)\frac{5}{9}\frac{4}{9}$  vertreten (vergl. Tafel IV, Fig. 2).

In Fig. 5<sup>a</sup>, 5<sup>b</sup>, Tafel IV wurde statt der Facetten Nr. 4, 2, 3 der Figur 2  $r = (403)\frac{1}{3}0$  eingezeichnet.

(Näheres über diese Facetten S. 168 und 174.)

Relative Flächengröße: a m t e (r) b s c U.

Krystall III (Tafel IV, Fig.  $6^a$ ,  $6^b$ ). Der einzige von unseren gemessenen Krystallen, an dem die Form i = (034)03 vorhanden ist.

Dimensionen: 5,5:4,7:7 mm.

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 b_4 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots i_1 \ldots r_2 r_4 \ldots$ 

 $s_2 s_4 \dots t_2 t_4 \dots \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \dots u_1 \dots$ Die Form  $\gamma = (412)^{\frac{1}{5}}$  ist für den Fundort neu.

Relative Flächengröße: a m t s e r c b u i.

Krystall IV (Tafel IV, Fig. 7<sup>a</sup>, 7<sup>b</sup>). Sehr flächenreich. Sämtliche Flächen eben und gut spiegelnd.

Dimensionen: 2:0,7:3,5 mm.

Combination: e a b m e r s t  $\gamma$   $\overset{*}{L}$  x v u  $\varrho$  Miller: 004 040 400 440 044 103 404 304 412 433 332 424 244 234 Goldschmidt: 0 0 $\infty$   $\infty$ 0  $\infty$  01  $\frac{1}{4}$ 0 40 30  $\frac{1}{3}$   $\frac{4}{3}$ 4  $\frac{3}{3}$  42 24 23

Einzelflächen:  $c \dots a_1 a_3 \dots b_2 b_4 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots e_1 e_3 \dots r_2 r_4 \dots s_2 s_4 \dots t_2 t_4 \dots \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \dots L_1 L_2 L_3 L_4 \dots x_1 x_2 x_3 x_4 \dots V_1 V_4 \dots u_1 u_2 u_3 u_4 \dots \varrho_1 \varrho_2 \varrho_3 \varrho_4 \dots$ 

Von der Form e = (014)01 ist eine Fläche sehr groß, die andere sehr klein ausgebildet.

 $L = (433)\frac{4}{3}1$  ist neu.

 $x=(332)^{3}_{2}$  und  $\varrho=(231)23$  sind für den Fundort neu.

Relative Flächengröße:  $a m t e r s \gamma c b x (L v u \varrho annähernd von gleicher Größe).$ 

Krystall V. Der Krystall ist in seiner Ausbildungsweise dem vorigen sehr ähnlich, jedoch auf einer Seite in der Prismenzone durch Abformungsflächen etwas gestört.

Dimensionen: 3:0,7:5 mm.

Combination: c a b m e r s t  $\gamma$   $\overset{*}{L}$  x v u  $\varrho$  Miller: 004 040 400 440 044 103 104 304 442 433 332 424 244 234

Goldschmidt: 0  $0\infty \infty 0 \infty$  01  $\frac{1}{3}$ 0 10 30  $\frac{1}{2}$   $\frac{4}{3}$ 1  $\frac{3}{2}$  12 21 23

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 b_4 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots r_2 r_4 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots y_1 y_2 y_3 y_4 \ldots L_3 L_4 \ldots x_3 x_4 \ldots v_1 \ldots u_3 u_4 \ldots \rho_3 \ldots$ 

Die neue Form  $L = (433)\frac{4}{3}$  1 ist mit zwei Flächen vorhanden.

Relat. Flächengröße: a m terscγbu (Lx v q annähernd gleich groß).

Krystall VI (Tafel V, Fig. 8<sup>a</sup>, 8<sup>b</sup>). Dieser kleine Krystall ist bemerkenswert durch die reiche Entwicklung der makrodiagonalen Zone, sowie durch das Auftreten dreier neuer Formen.

Dimensionen: 4,5:0,3:2 mm. ? Comb.: e a m  $\overset{*}{K}$  e  $\nu$  (r)  $\chi$  s t  $\gamma$   $\overset{*}{H}$  u  $\beta$   $\overset{*}{N}$  y Miller: 004 040 045 044 405 103 205 104 304 442 967 244 324 444 434 Gschm.: 0  $0\infty$   $\infty$   $0\frac{1}{8}$  04  $\frac{1}{8}0$   $\frac{1}{8}0$   $\frac{2}{8}0$  40 30  $\frac{1}{8}$   $\frac{2}{9}6$  24 32 44 43

Einzelflächen:  $e \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots K_1 K_3 \ldots e_1 e_3 \ldots \nu_2 \nu_4 \ldots (r)_2 (r)_4 \ldots \chi_2 \chi_4 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots \gamma_1 \gamma_3 \gamma_4 \ldots H_2 H_3 H_4 \ldots u_1 u_2 u_4 \ldots \beta_1 \beta_4 \ldots N_1 \ldots y_1 y_2 \ldots$ 

Neu für Kieselzinkerz sind die Formen  $K = (015)0\frac{4}{5}$ ,  $H = (967)\frac{9.6}{77}$  und N = (411)41.

 $r=(4\,03)\frac{4}{3}0$  ist, wie am Krystall II, auch hier durch Vicinalen ersetzt und wurde im perspektivischen Bild (Taf. V, Fig.  $8^b$ ) statt dieser in die Figur eingezeichnet.

Relative Flächengröße: a m terscKvyHuyNß.

Krystall VII. Sämtliche Flächen dieses Krystalls sind eben und spiegeln vorzüglich. Auffallend sind die groß entwickelten Flächen der Formen seu und die verhältnismäßig kleinen t-Flächen.

Dimensionen: 2,2:0,5:3,5 mm.

Combination: c a b m e s t u Miller: 004 040 400 440 044 404 304 244 Goldschmidt: 0  $0\infty$   $\infty$ 0  $\infty$  04 40 30 24

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 b_4 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots u_1 u_2 u_3 u_4 \ldots$ 

Relative Flächengröße: a m s e u t b c.

Krystall VIII. Kleiner Krystall mit teilweise schwach gekrümmten und facettierten Terminalflächen.

Dimensionen: 4,3:0,3:3 mm.

Combination: c a m e (r) s t  $\gamma$  Miller: 004 040 440 044 403 404 304 442 Goldschmidt: 0 0 $\infty$   $\infty$  04  $\frac{1}{3}$ 0 40 30  $\frac{1}{3}$ 

Einzelflächen:  $e \dots a_1 a_3 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots e_1 e_3 \dots (r)_2 (r)_4 \dots s_2 s_4 \dots t_2 t_4 \dots t_1 t_4 \dots$ 

An Stelle von  $r = (103)\frac{1}{3}0$  sind zwei ziemlich große gekrümmte Facetten, ähnlich wie an den Krystallen II und VI ausgebildet.

Relative Flächengröße: a m e r t s y c.

Krystall IX. Besonders schöner, großer und regelmäßig ausgebildeter Krystall mit vorzüglich spiegelnden Flächen. Die neue Form  $L=(433)\frac{1}{2}4$  mit 2 Flächen ausgebildet.

Dimensionen: 3:4,5:7 mm.

Combination: c a m e r s t  $\gamma$   $\tilde{L}$  x u  $\varrho$  Miller: 004 040 440 044 403 404 301 442 433 332 214 231 Goldschmidt: 0 0 $\infty$   $\infty$  04  $\frac{1}{3}$ 0 40 30  $\frac{1}{9}$   $\frac{4}{3}$ 4  $\frac{3}{9}$  24 23

Einzelflächen:  $e \dots a_1 a_3 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots e_1 e_3 \dots r_2 r_4 \dots s_2 s_4 \dots t_2 t_4 \dots r_1 r_2 r_3 r_4 \dots L_1 L_4 \dots s_1 r_3 r_4 \dots u_1 u_3 u_4 \dots e_2 e_3 \dots$ 

Relative Flächengröße:  $a m t e r s c \gamma (L x u \varrho \text{ kaum differierend}).$ 

Krystall X. Flächen zum Teil schwach gekrümmt und facettiert wie an Krystall II, VI, VIII.

Dimensionen: 2:1,3:3,5 mm. ? ? ? ? Combination: e a m U e (r)  $\Gamma$  s t  $\mathcal{A}$   $(\gamma)$   $\mathcal{Z}$  L x Miller: 001 010 410 014 014 103 307 101 301 459 112 549 433 332 Goldschmidt: 0  $0\infty$   $\infty$   $0\frac{1}{4}$  01  $\frac{1}{3}0$   $\frac{3}{7}0$  10 30  $\frac{45}{99}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{54}{99}$   $\frac{4}{3}1$   $\frac{3}{2}$ 

Einzelflächen:  $c \dots a_1 a_3 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots U_1 U_3 \dots e_1 e_3 \dots (r)_2 (r)_4 \dots$   $\Gamma_2 \Gamma_4 \dots s_2 s_4 \dots t_2 t_4 \dots A_1 A_2 A_3 \dots (\gamma)_1 (\gamma)_2 (\gamma)_3 \dots$  $\Xi_1 \Xi_2 \Xi_3 \dots L_1 \dots \varepsilon_1 \dots$ 

Der Krystall zeigt die neue Form  $U = (014)0\frac{1}{4}$  mit zwei schönen Einzelflächen von der Größe der Basis und das gleichfalls neue  $L = (433)\frac{4}{3}1$  mit einer Fläche.

Die  $r=(103)\frac{1}{3}0$  vertretenden gekrümmten Facetten 1 und 2 (vergl. Taf. IV, Fig. 2) liefern außer den schon mehrfach beobachteten ganz nahe bei der Position von r gelegenen Reflexen andere, die nur annähernd auf die unwahrscheinlichen Positionen mit den Symbolen  $(5.4.20)\frac{1}{4}\frac{1}{5}$  bezw.  $(6.5.30)\frac{11}{36}$  deuten. Wir wollen diese Facettenteile wegen ihrer sehr undeutlichen und verzerrten Einzelreflexe nicht weiter berücksichtigen. Die Facetten 3 erzeugen deutliche Einzelreflexe bei der Position von  $\Gamma = (307)\frac{3}{7}0$ .

Statt  $\gamma = (442)\frac{1}{2}$  sind hier, wie an Krystall II die Vicinalen  $-1 = (459)\frac{1}{9}\frac{1}{9}$  und  $\Xi = (549)\frac{5}{9}\frac{4}{9}$  zur Ausbildung gelangt.

Relative Flächengröße:  $a \ m \ t \ e \ (r) \ s \ U \ c \ (U \ \text{ein wenig breiter als } e),$   $L \ \text{und} \ x \ \text{sehr} \ \text{klein}.$ 

Krystall XI. Terminalflächen zum Teil schwach gekrümmt und facettiert.

Dim.: 2,4:0,8:3,5 mm. . 2 2 Comb.: c a m  $\hat{U}$  e (r)  $\chi$   $\Delta$  s t  $\Delta$   $(\gamma)$   $\Xi$  x uMill.: 004 040 440 044 044 403 205 409 404 304 459 442 549 332 244 Gschm.: 0 0 $\infty$   $\infty$  0\frac{1}{4} 01 \frac{1}{3}0 \frac{2}{5}0 \frac{4}{9}0 10 30 \frac{45}{45} \frac{5}{3} \frac{54}{36} \frac{3}{5} \frac{21}{3} Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots U_1 U_3 \ldots e_1 e_3 \ldots (r)_2 (r)_4 \ldots$  $\chi_4 \dots \Lambda_4 \dots s_2 s_4 \dots t_2 t_4 \dots \Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_3 \Lambda_4 \dots (\gamma)_1 (\gamma)_2$ 

 $(\gamma)_3 (\gamma)_4 \ldots \Xi_1 \Xi_3 \Xi_4 \ldots x_1 x_3 x_4 \ldots u_2 u_4 \ldots$ Die neue Form  $U = (014)0\frac{1}{4}$  ist an diesem Krystall mit zwei Einzelflächen vorhanden.

 $r = (103) \frac{1}{3}0$  ist durch gekrümmte Facetten vertreten. Facette 3 (vergl. Taf. IV, Fig. 2) besteht hier aus zwei Teilen, deren Reflexe bei den Positionen der Formen  $\chi = (205)\frac{2}{5}0$  und  $\Delta = (409)\frac{4}{9}0$  erscheinen.

Statt  $\gamma = (112)\frac{1}{9}$  sind  $A = (459)\frac{45}{99}$  und  $\Xi = (549)\frac{54}{99}$  zur Ausbildung gekommen.

Relat. Flächengröße: a m t e (r) s (U c ziemlich gleich groß)  $A \Xi u x$ .

Krystall XII. Terminalflächen zum Teil schwach gekrümmt und facettiert.

Dimensionen: 3,3:0,8:3 mm. 9 Combination: c a m  $\tilde{U}$  e (r)  $\Theta$  $\Delta t$  $A(\gamma)$ 001 010 110 014 011 103 5.0.12 409 301 459 112 549 Goldschmidt: 0 0 $\infty$   $\infty$  0\frac{1}{4} 04 \frac{1}{4}0 \frac{5}{48}0 \frac{40}{60} \frac{30}{66} \frac{45}{5} \frac{5}{49} Einzelflächen:  $c \dots a_1 a_3 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots U_1 U_3 \dots e_1 e_3 \dots (r)_2 (r)_4 \dots$  $\Theta_4 \ldots A_4 \ldots t_2 t_4 \ldots A_1 A_3 A_4 \ldots (\gamma)_1 (\gamma)_2 (\gamma)_3 (\gamma)_4 \ldots$  $E_1$   $E_2$   $E_3$   $E_4$  ...

> Auch dieser Krystall zeigt die neue Form  $U = (014)0\frac{1}{h}$ mit 2 Flächen.

> $r = (103) \frac{1}{3}0$  ist durch gekrümmte Facetten vertreten, wie in Fig. 2, Taf. IV; die Facette 3 zerfällt hier in zwei nicht sehr schmale, ebenfalls gekrümmte Teile, deren Einzelreflexe den Positionen von  $\Theta = (5.0.12) \frac{5}{1.0}0$ bezw.  $\Delta = (409) \frac{4}{6}0$  entsprechen.

> An Stelle von  $\gamma$  sind  $\mathcal{A}$  und  $\Xi$  zur Entwicklung gekommen. Die wichtige Form s = (401)10 fehlt an diesem Krystall.

Relative Flächengröße:  $a m t e(r) U c (A \Xi \text{ annähernd gleich groß}).$ 

Krystall XIII. Terminalflächen mit Ausnahme von  $\chi = (205)\frac{2}{5}0$  sämtlich eben und sehr gut reflectierend.

Dimensionen: 3:4:8 mm. . ? Combination: e a b m e r  $\chi$  s t  $\Lambda$   $(\gamma)$   $\Xi$  x 004 040 400 440 044 403 205 404 304 459 442 549 332 244 Goldschmidt:  $0.00000000130\frac{45}{5}$ 

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 b_4 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots r_2 r_4 \cdots \chi_2 \chi_4 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots A_1 A_2 A_3 A_4 \ldots (\gamma)_1 (\gamma)_2 (\gamma)_3 (\gamma)_4 \cdots \Xi_1 \Xi_2 \Xi_3 \Xi_4 \ldots x_1 x_2 x_3 x_4 \ldots u_1 u_2 u_3 u_4 \ldots$ 

 $r=(4\,0\,3)\,\frac{1}{3}\,0$  ist an diesem Krystall nicht scharf begrenzt. Die Combinationskanten  $r_2\,s_2$  bezw.  $r_4\,s_4$  werden durch schmale gerundete Flächen der Position  $(2\,0\,5)\,\frac{2}{5}\,0$  abgestumpft in der Weise, daß der größere Teil der r-Flächen zwar eben ist, dann aber allmählich in die gerundeten Flächen von  $\chi$  übergeht. Die letzteren erzeugen in der Zone  $r\,s$  kurze gerade Lichtzüge, die beiläufig bei der Position von  $\chi$  enden. Die Reflexe von  $\chi$  sind sehr lichtschwach, aber ziemlich scharf und lassen sich genau einstellen.

Die Poldistanzen für  $\chi$  betragen:  $\begin{pmatrix} \chi_2 = 13^0 41' \\ \chi_4 = 13^0 38' \end{pmatrix}$  gem.;  $43^0 42$  (ber.).

 $s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_4 \ldots (\gamma)_1 (\gamma)_4 \ldots \Xi_1 \Xi_3 \Xi_4 \ldots$ 

Relative Flächengröße: am tesrbez (A \( \mathcal{Z} \) gleich groß) ux.

Krystall XIV. Ein interessanter Krystall, bei dem die um den Pol gelegenen Terminalflächen gerundet sind.

Dimensionen: 2:0,6:3 mm. ? ? ? ? ? ? Combination: e a b m e  $\chi$   $\Gamma$  s t  $\mathcal{A}$  ( $\gamma$ )  $\Xi$  Miller: 001 010 100 110 011 205 307 101 301 459 112 549 Goldschmidt: 0 0 $\infty$   $\infty$ 0  $\infty$  01  $\frac{2}{5}$ 0  $\frac{3}{7}$ 0 10 30  $\frac{45}{99}$   $\frac{5}{4}$   $\frac{54}{99}$  Einzelflächen:  $e \dots a_1 a_3 \dots b_2 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots e_1 \dots \chi_2 \dots \Gamma_2 \Gamma_4 \dots$ 

Relative Flächengröße: a t m e s b (A Z gleich groß).

Der mittlere Teil des Krystalls um  $c^4$ ) == (001)0, das an diesem Krystall äußerst klein und undeutlich ausgebildet ist und nur einen sehr schwachen Reflex gibt, sieht wie \*geleckt« aus und gliedert sich, wie die schematische Fig. 3, Taf. IV zeigt, der Hauptsache nach in acht schwach gerundete, durch unscharfe, ebenfalls gerundete gratähnliche Kanten getrennte Einzelfacetten, deren Oberfläche ziemlich glatt und glänzend ist. Die Facetten 4-4 sind undeutlich und liefern eine Anzahl von mehr oder weniger verschwommenen bezw. verzerrten Einzelreflexen, die stellenweise ineinander übergehen und keine regelmäßige Anordnung erkennen lassen.

Die Facetten 5—8 hingegen erzeugen genau in der Zone  $ss=(104):(\overline{1}04)$  eine Reihe teils undeutlicher, teils deutlicher und leidlich scharfer Einzelreflexe in ziemlich gut einander entsprechenden Abständen vom Pol (vergl. die folgende Tabelle). Die Reflexe von  $5^{a,b}$  und 8 liegen nahe bei den

<sup>4)</sup> c ist in Fig. 3, Taf. IV wegen seiner geringen Größe nicht gezeichnet.

Positionen von  $\chi = (205)^{\frac{2}{5}}$ 0 resp.  $\Gamma = (307)^{\frac{3}{5}}$ 0. Beiläufig in der Mitte von 6", b bezw. 7a, c würde die Position der unbekannten Form (104) 10 liegen.  $7^b$  entspricht nahezu dem Mittelwert von  $7^a$  und  $7^c$ .

Q		Q	Symbol		ę	
Nr.	ge- messen	Mittel- wert	Miller	Gold- schmidt	berechnet	Bemerkungen:
6 <sup>tt</sup>	7057'	80 40'.5	104	1/40	8040'	Reflex ziemlich scharf u. lichtstark
7 <sup>a</sup>	$ \begin{array}{c c}     70 & 55' \\     \hline     8020' \end{array} $	80111	104	1/40	80 40	Reflex sehr schwach u. undeutlich Reflex nicht schwach, ziemlich gut
7°	9003'		205	<del>2</del> 0	130421	Reflex lichtstark, ziemlich gut Reflex lichtstark, ziemlich gut
5	140521	10.000	307	3 0	140401	Reflex undeutlich, sehr schwach
8	14055'		307	3 0	14040'	Reflex ziemlich gut u. lichtstark

Krystall XV (Taf. V, Fig. 9a, 9b). Kleiner, an beiden Polen ausgebildeter Krystall.

Dimensionen: 4,3:0,4:2,5 mm.

Combination: c a mе S 0.04 Miller: 040 440 011 101 301 211 Goldschmidt: 0 0∞ ∞ 04 40 30 24

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 \underline{e_1} e_3 \underline{e_3} \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots$  $u_1 \underline{u}_1 u_2 \underline{u}_2 u_3 \underline{u}_3 u_4 \underline{u}_4 \dots$ 

> Die Flächen der Form e = (011)01 sind am antilogen Pol gegen das Prisma  $m = (410)\infty$  ein wenig gebogen.

Relative Flächengröße: a m t e s c u.

**Krystall XVI** (Tafel V, Fig.  $10^a$ ,  $10^b$ ). An diesem kleinen interessanten, an beiden Polen ausgebildeten Krystall ist e = (011)01 nur als alleinige Form am antilogen Pol vorhanden. Am analogen Pol fehlt diese wichtige Form. Dagegen ist hier die gestört d. h. in mehreren unzusammenhängenden Teilen entwickelte Basis (vergl. Taf. IV, Fig. 4) von gekrümmten, sehr unregelmäßig geformten Facetten umgeben, die verschwommene und meist undeutliche Einzelreflexe bezw. Reflexgruppen erzeugen. Selbst die besten von diesen Reflexen deuten nur auf Vicinalformen mit sehr unsicheren Positionen. Sehr gut sind an diesem Krystall außer den Formen der Prismenzone nur die Flächen von t=(304)30 zur Ausbildung gelangt. s=(404)40ist nur mit einer kleinen Fläche vorhanden. Dagegen lieferte der Krystall zwei weitere neue Formen.

Dimensionen: 4.5:0.2:3 mm. Combination: 6  $\alpha$ m 732 632 044 101 304 140 0.04 040  $3\frac{3}{9}$  $\frac{73}{99}$ 30 0.4 4.0 Goldschmidt: 0  $0\infty$ 00 Einzelflächen:  $e \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots s_2 \ldots t_2 t_4 \ldots Q_1 Q_2$  $Q_3 Q_4 \dots \overline{V_1 V_2 V_3 V_4} \dots$ Neu sind die Formen  $Q = (632)3\frac{3}{2}$  und  $V = (732)\frac{7}{2}\frac{3}{2}$ . Die Combinationskanten von t mit m sind teilweise stark gerundet und erzeugen lange Lichtzüge in den Zonen  $t_2 m_1 - t_4 m_3 - t_4 m_4$  (s. Projectionsbild Taf. VI). Relative Flächengröße: a m t e s c Q V. Krystall XVII. Flächen sämtlich eben und vorzüglich reflectierend. Dimensionen: 4:0,6:3 mm. Combination: c a b m e r s t  $\gamma$  L x u001 010 100 110 011 103 101 301 112 433 332 211 231 431 Miller: Goldschmidt:  $0.0000000011301030\frac{1}{2}\frac{4}{3}1\frac{3}{2}$ Einzelflächen:  $e \dots a_1 a_3 \dots b_2 b_4 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots e_1 e_3 \dots r_2 r_4 \dots s_2 s_4$  $t_2 t_4 \dots \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \dots L_1 L_2 L_3 L_4 \dots x_1 x_2 x_3 x_4 \dots u_1 u_2$  $u_3 u_4 \ldots \varrho_1 \varrho_3 \varrho_4 \ldots y_1 y_2 y_3 y_4 \ldots$ Die neue Form L=(433) 4 ist mit 4 Flächen ausgebildet. Relative Flächengröße: am tesrycb (uLxoyca, gleich groß). Krystall XVIII. Sehr hübscher Krystall mit vorzüglich schönen Flächen. Dimensionen: 4:0,2:8 mm. Combination: c a b m er S t 2 001 010 100 110 011 103 101 301 112 332 211 Goldschmidt:  $0 0\infty \infty 0 \infty 01$ 10 10 30 Einzelflächen:  $e \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots r_2 r_4 \ldots s_2 s_4$  $\ldots t_2 t_4 \ldots \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \ldots x_2 x_4 \ldots u_1 u_2 u_3 u_4 \ldots$ Relative Flächengröße: a m t s r e c y u x. Krystall XIX. Sehr regelmäßig ausgebildet. Sämtliche Flächen von vorzüglicher Beschaffenheit. Dimensionen: 4,5:0,4:3,5 mm. Combination: c  $\alpha$ m е r tU Miller: 004 040 110 044 103 104 304 112 211 Goldschmidt: 0  $0\infty$ 00 04  $\frac{1}{2}$ 0 10 30 21 1 Einzelflächen:  $e \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots r_2 r_4 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4$  $\cdots \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \ldots u_1 u_2 u_3 u_4 \ldots$ 

Relative Flächengröße: am tesrcyu.

Krystall XX (Taf. V, Fig. 11a, 11b). Sehr schöner Krystall mit ebenen und vorzüglich spiegelnden Flächen.

Dimensionen: 2,4:0.5:3 mm.

Combination: c a b me s tuMiller: 001 010 400 110 044 404 301 211 Goldschmidt: 0 000 000  $\infty$  04 40 30 24

Einzelflächen:  $c \dots a_1 a_3 \dots b_2 \dots m_1 m_2 m_3 m_4 \dots e_1 e_3 \dots s_2 s_4 \dots t_2 t_4 \dots$  $u_1 u_2 u_3 u_4 \dots$ 

> Die Form u = (211)21 ist mit auffallend großen und schönen Flächen ausgebildet.

Relative Flächengröße: a m s u t e c b.

Krystall XXI. Krystall sehr symmetrisch und schön. Flächen sämtlich eben und sehr gut reflectierend.

Dimensionen: 4,2:0,4:2,5 mm.

Combination: e a b m e s t u004 010 100 110 014 404 304 211 Goldschmidt:  $0 \quad 0\infty \quad \infty 0 \quad \infty \quad 01 \quad 10 \quad 30 \quad 21$ 

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots b_2 b_4 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4$ 

u = (214)24 mit vier ziemlich großen Flächen ausgebildet. Relative Flächengröße: a m t s c u e b.

Krystall XXII. Flächen sämtlich eben und vorzüglich reflectierend.

Dimensionen: 3:0,7:6,5 mm.

Combination: c a me s t u040 440 Miller: 0.04 044 404 304 211 Goldschmidt:  $0 \quad 0\infty \quad \infty \quad 01 \quad 10$ 30 24

Einzelflächen:  $e \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots e_1 e_3 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots u_1$  $u_9 u_3 u_4 \dots$ 

> u = (214)21 mit einer sehr großen und 3 kleineren Flächen ausgebildet, beide Flächen von s = (104)40 und eine von e = (011)01 sind bedeutend größer als t.

Relative Flächengröße: a m s e u t c.

Krystall XXIII. Flächen zum Teil schwach gerundet und facettiert, die übrigen eben und gut reflectierend.

Dimensionen: 1:0,2:3,3 mm.  $e(r) s t \gamma u$ Combination: c a m K 004 040 440 045 044 403 404 304 442 244 444 434 Miller: Goldschmidt:  $0 0\infty \infty 0\frac{1}{5} 01 \frac{1}{3}0 10 30 \frac{1}{5} 21 41 43$ 

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots K_1 K_3 \ldots e_1 e_3 \ldots (r_2 r_4) \ldots$  $s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \ldots u_1 u_2 u_3 u_4 \ldots N_3 \ldots y_2 y_4$ . Die neue Form  $K = (015)0\frac{1}{5}$  ist mit zwei schmalen Flächen ausgebildet (vergl. S. 466).

An Stelle von  $r=(103)\frac{1}{3}0$  sind auch hier drei schwach gekrümmte Einzelfacetten vorhanden (vergl. Taf. IV, Fig. 2). Facette 1 und 2 geben gute Einzelreflexe sehr nahe bei der Position von r. Die Reflexe sind mit  $\gamma=(112)\frac{1}{2}$ durch Lichtzüge verbunden, die bei den erwähnten Einzelreflexen enden und genau nach r führen. Die dritte ebenfalls schwach gekrümmte Facette gibt hier keine deutlichen einstellbaren Reflexe.

Die neue Form N = (411)41 zeigt im dritten Quadranten eine nicht sehr kleine scharfe Fläche (s. S. 174).

Die Form y=(434)43 ist durch eine kleine scharfe Fläche im vierten Quadranten vertreten; eine andere sehr kleine und undeutliche im zweiten Quadranten gibt nur einen sehr schwachen und undeutlichen Reflex (s. S. 474).

Relative Flächengröße:  $a \ m \ t \ (r) \ s \ e \ c \ \gamma \ K \ u \ \ \underbrace{N \ y}$ 

wenig verschieden.

Krystall XXIV (Tafel V, Fig. 12<sup>a</sup>, 12<sup>b</sup>). Flächen zum Teil schwach gekrümmt und facettiert, die meisten eben und gut reflectierend.

Dimensionen: 4,5:0,2:4 mm.

Einzelflächen:  $c \ldots a_1 a_3 \ldots m_1 m_2 m_3 m_4 \ldots K_1 K_3 \ldots e_1 \ldots (r)_2 \ldots s_2 s_4 \ldots t_2 t_4 \ldots O_4 \ldots W_1 W_2 W_3 W_4 \ldots I_1 I_2 I_3 \ldots u_1 u_2 \ldots V_2 \ldots$ 

Neu sind die Formen  $K = (015)0\frac{1}{5}$ , O = (501)50,  $W = (534)\frac{53}{44}$ ,  $I = (765)\frac{76}{55}$  und  $V = (732)\frac{73}{22}$ .

An Stelle von r = (103) treten auch an diesem Krystall die schon mehrfach erwähnten drei schwach gekrümmten Facetten auf (vergl. Taf. IV, Fig. 2). Facette 1 und 2 geben eine Anzahl von Einzelreflexen, die sich wenig regelmäßig um den Ort von  $r = (103)\frac{1}{3}0$  gruppieren; Facette 3 ist zwar auch hier etwas uneben, liefert aber im zweiten Quadranten genau an der Position von r einen guten und scharfen Einzelreflex.

Relative Flächengröße: a m t (r) e s c K O W I u V.

In der folgenden Combinationstabelle unserer gemessenen Krystalle bedeuten die den Buchstaben beigefügten Ziffern die Anzahl der Einzelflächen, mit denen die Formen an den einzelnen Krystallen auftreten.

# Beobachtete Combinationen.

y	434	43		ಬ	00
**	411	44		<b>6</b> 3	61
*	732	120		67	ະລ
8	321	32	β2	_	67
*	632	ರು ಬೃಚ		-	4
0	234	23.3	63 63 63	4	4.0
n	211	21	1	17	64
æ	332	60/53		∞	23
<u>*</u>	765	5/13 5/5	111111111111111111111111111111111111111	_	en .
*7	433	460		30	_ ~
H*	196	200		~	eo
***	534	20/4 60/4		~	4
2	124	12		67	60
<u>ը։</u> [ij	5491	200 200		9	4.9
2	142	401	5	(46)	37 (56)
J.S	459	9 9 9		9	. ∞
*	204	50	111111111111111111111111111111111111111	-	*
4	304	30	21222222222222222222222222222222 2222222	24	48
00	101	10	\$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$	<b>69</b> 3	52
J.S	604	90	4	60	en
13	307	30		က	10
95	0.12	50		-	4
6.7	205	0.50		4	9
8	03 2	30	2.2   2.2	100	(33)
7	0 5 4	10 1		-	63
.0	34	03		-	~
9	10	01	20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 2	24	64
-  *5	1-4	0 10		4	00
K* 1	15 04	0.10	$K_{2}$	60	9
m k		8	4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	24	96
9	, 0	08		62	24
7	10	80	8 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12	42	8 4
-	-	0 0	<u> </u>	24	24
	2		- 01 m 4 m 0 L 00 0 0 - 01 m 4 m 0 L 00 0 0 - 01 m 4	ler Ile	Zin-
Buchstahell	ler	Goldsch.	Krystall and a sea	Zahl der Krystalle	Zahld.Ein- zelflächen
Buel	Miller	601	Kry	Za	Zał
-					

Die vorletzte wagerechte Rubrik gibt die Anzahl der Krystalle, an welchen die beobachteten Formen vorkommen, die letzte die Anzahl der Einzelflächen.

Die an den Krystallen durch Vicinalen vertretenen Formen sind eingeklammert.

# Beschreibung der einzelnen Formen.

#### A. Sichere Formen.

e = (001)0.

c ist ohne Ausnahme an den gemessenen Krystallen immer eben und gut reflectierend. An denjenigen Krystallen, bei denen  $r=(103)\frac{1}{3}0$  bezw.  $\gamma=(112)\frac{1}{2}$  durch Vicinalen vertreten sind, ist die Basis gewöhnlich bedeutend kleiner als an den Krystallen mit durchweg ebenen Flächen.

 $a = (010)0\infty$ .

Das Brachypinakoid ist an allen Krystallen die bei weitem dominierende Form. Seine Flächen sind immer vertical stark gestreift und geben meist neben einem lichtstarken, wenn auch gewöhnlich verzerrten Reflex eine Reihe von mehr oder minder stark verzerrten Einzelreflexen, die durch einen continuierlichen Lichtzug verbunden sind und von welchen keiner vor den anderen eine bestimmte Position andeutet. Wie sich an zwei Krystallen mit einiger Sicherheit constatieren ließ, wird die Streifung höchstwahrscheinlich durch oscillatorische Combination von a mit  $o = (130) \infty 3$  hervorgerufen. An den Krystallen VI und XVI sind die Kanten von s = (101)10 bezw. t = (301)30 gegen ein nicht deutlich ausgebildetes Prisma stark gerundet und geben lange gerade Lichtzüge, die in die Richtung von  $o = (130) \infty 3$  verlaufen (vergl. Projektionsbild, Taf. VI).

 $b = (100) \infty 0.$ 

Die Flächen des Makropinakoides sind fast durchweg sehr schmal, aber eben und glatt. Nur selten werden sie etwas breiter.

 $m=(110)\infty.$ 

Das Grundprisma nimmt unter den Formen der Prismenzone immer die zweite Stelle ein. Seine Flächen sind ohne Ausnahme ziemlich breit, vollkommen eben und vorzüglich reflectierend.

 $\mathring{K} = (015)0\frac{1}{5}$ .

Die Form ist neu und wurde an drei Krystallen mit 6 Einzelflächen gefunden. Die Flächen sind schmal, eben und glänzend. Messung und Rechnung stimmen gut. Diskussion S. 483.

Kry- stail Buchst.		Gemessen		Berechnet		Bemerkungen	
		$\varphi$	6	$\varphi$	Q	Domer Rangon	
VI	K <sub>1</sub>	00021	50 35'	00001	50 35/	nicht sehr schmal, eben, glänzend; Reflex ziemlich gut	
	$K_3$	1800021	50 35/	4800001	50351	nicht sehr schmal, eben, glänzend; Reflex gut	
XXIII	$K_1$	00 047	5020'-5030'	0000'	50 351	schmal, glänzend; Reflex schwach, aber deutlich, etwas verzerrt	
XXIII	$K_3$	4800007	50 28'	1800 001	50 351	schmål, glänz. Kante gegen c wenig gekrümmt; Refl. schwach, deutl.	
XXIV	$K_1$	00011	50 42'	00001	50 357	nicht schmal, scharf $\langle \rangle$ , glänz., Refl. gut, besser als von $c = (001)$ 0	
21211	$K_3$	1800001	5029'	1800001	50 35'	zieml.scharf, eineKante nicht scharf, glänzend; Refl. schwach ab. deutl.	

 $\tilde{\mathbf{U}} = (014)0\frac{1}{4}$ .

Die Form ist neu und wurde an vier Krystallen mit acht Einzelflächen gefunden. Alle Flächen sind eben, scharf und schön und durchschnittlich breiter als die Basis an den betreffenden Krystallen. Diese Form sowohl als  $K = (045)0\frac{1}{5}$  wurden ausschließlich an solchen Krystallen beobachtet, an welchen  $r = (103) \frac{1}{2}0$  durch Vicinalen vertreten ist.

Messung und Rechnung stimmen zum Teil sehr gut. Diskussion S. 183.

Kry-	Buchst.	Gemessen		Berechnet		Bemerkungen	
stali	2 4 4 2 2 3 4	$\varphi$	. 6	$\varphi$	Q		
11	$U_1$	00021	60 44'	00001	60491	ca. so breit wie die Basis, scharf, glänzend; Reflex gut	
1	$U_3$	179058'	60491	1800001	6049'	ca. so breit wie die Basis, scharf, glänzend; Reflex gut	
X	$U_1$	00011	60 53'	0000'	60 49"	breiter als die Basis, scharf, gut spiegelnd; Reflex gut	
A	$U_3$	1800 05'	60 537	180000'	60 49'	ca. so breit wie die Basis, scharf spiegelnd; Reflex gut	
XI	$U_1$	0006'	60 557	0000'	60491	etwa so groß wie die Basis, scharf, glänzend; Reflex sehr gut	
	$U_3$	1790 54'	60 53'	1800 00'	60 49'	wie vorige Fläché	
XII	U <sub>1</sub>	00011	60 47'	0000′	6049'	schön und eben, breiter als die Basis,	
All	$U_3$	180000′	60 49'	1800001	60491	Reflexe scharf und lichtstark	

e = (011)01.

Fast ausnahmslos sehr schöne ebene, große Flächen, die vorzüglich reflectieren. Zuweilen die Kanten von e nach  $a = (010)0\infty$  gerundet. Dadurch stark verzerrte schwache Reflexe bezw. Lichtzüge (vergl. Projectionsbild, Taf. VI), die keine einigermaßen sichere Position ergeben. Die Form wurde an zwei Krystallen (XV und XVI) auch am antilogen Pol beobachtet.

$$i = (031)03.$$

Diese häufige, von Ungemach und Pogue an ihren Krystallen von Chihuahua wiederholt beobachtete Form konnten wir nur an Krystall II mit einer sehr schmalen Fläche nachweisen, deren Reflex schwach und ein wenig verschwommen ist. Messung und Rechnung stimmen gut:

$$\begin{array}{c} \varphi = \overline{0}{\,}^{\,0}{\,}02'; & 0{\,}^{\,0}{\,}00'; \\ \varrho = \underline{5}{\,}^{\,0}{\,}02'; & \underline{5}{\,}^{\,0}{\,}06'; \\ \text{gemessen} & \text{berechnet} \end{array}$$

$$\nu = (105)\frac{1}{5}0.$$

Nur einmal (an Krystall VI) mit zwei nicht sehr schmalen Flächen beobachtet, deren Kanten gegen  $r=(103)\frac{1}{3}0$ , das durch Vicinalen vertreten ist, gerundet sind. Die Reflexe sind nicht sehr lichtstark, aber scharf und gestatten eine genaue Einstellung. Messung und Rechnung entsprechen einander sehr gut:

$$r = (103)\frac{1}{3}0$$
.

Diese wichtige Form, die an den von Ungemach und Pogue gemessenen Krystallen unseres Fundortes nicht vorkommt, haben wir an 9 Krystallen mit 18 schönen, vollkommen ebenen und sehr gut reflectierenden Einzelflächen beobachtet. Die Flächen sind relativ groß (vergl. Taf. IV, Fig. 1, 6, 7). Wenn sie auch gewöhnlich hinter s = (101)10 rangieren, so übertreffen sie doch an mehreren Krystallen dieses Doma an Größe. Messung und Rechnung stimmen sehr gut.

Die Poldistanzen der einzelnen Flächen sind folgende:

Krystall	Buchstabe	ę
I	$r_2$	110241
1	r <sub>4</sub>	440201
III	$r_2$	44028'
	$r_4$	14030'
IV	$r_2$	44032/
	$r_4$	11027/
v	$r_2$	44032/
	r <sub>4</sub>	440307
IX	$r_2$	110301
	r <sub>4</sub>	440347

Krystall	Buchstabe	ę
XIII	$r_1$	11028'
XVII	$r_1$	11029'
XVIII	$r_1$	11028'
XIX	$r_1$ $r_2$	11030'

(berechnet)  $\varrho = 11029'$ 

An einer Reihe von anderen Krystallen (II, VI, VIII, X, XI, XII, XXIII, XXIV, — Taf. IV, V, Fig. 2, 5, 8, 42) ist r selber nicht ausgebildet. Hier tritt an Stelle dieser Form — stets in derselben Ausbildungsweise — eine meist ziemlich große, wohl begrenzte, schwach gekrümmte Fläche, die,

wie die Figur 2, Taf. IV zeigt, aus' drei deutlichen Einzelfacetten 1, 2, 3 besteht. Diese Facetten sind in allen Fällen durch unscharfe, etwas gekrümmte, gratähnliche Kanten begrenzt. Die beiden seitlichen Flächenteile 1 und 2 erzeugen kurze Lichtzüge, die, genau in der Zone  $er=(011)04:(103)\frac{1}{3}0$  verlaufend, sehr nahe bei der Position von r mit einem mehr oder minder scharfen und lichtstarken Einzelreflex enden (s. Projectionsbild Tafel VI). Die dritte, wesentlich kleinere Facette ist namentlich in der Zone  $rs=(103)\frac{1}{3}0:(101)10$  gekrümmt und liefert deutliche Einzelreflexe, die den Positionen von  $\chi=(205)\frac{2}{3}0$ ,  $\Theta=(5.0.12)\frac{5}{12}0$ ,  $\Gamma=(307)\frac{3}{7}0$  und  $\mathcal{A}=(409)\frac{4}{9}0$  entsprechen. Näheres über diese als Vicinalen anzusprechenden Makrodomen S. 175.

$$s = (101)10.$$

Mit Ausnahme von Krystall XII ist diese Form an allen Krystallen und zwar mit schönen, ebenen, ausgezeichnet reflectierenden Flächen ausgebildet. Hinsichtlich der Flächengröße rangiert s fast immer hinter t=(304)30. An den Krystallen VII, XX und XXII ist s auffallend groß, jedenfalls bedeutend größer als t (vergl. Taf. V, Fig. 14). Die Combinationskante zwischen diesen beiden Formen erscheint mitunter schwach gerundet, und es zeigen sich infolgedessen in einzelnen Fällen auf dem Goniometer kurze Lichtzüge, die aber nie den Ort der sehr seltenen Form  $\mu=(204)20$  in deutlicher Weise markieren.

$$t = (301)30.$$

t fehlt an keinem unserer Krystalle. Immer von vorzüglicher Flächenbeschaffenheit, tritt es an Größe kaum bedeutend hinter die stets dominierende Form  $a=(010)0\infty$  zurück. Die von Pogue¹) erwähnte schwache horizontale Streifung der t-Flächen ist uns an keinem Krystall aufgefallen. Die Kanten von t gegen  $m=(110)\infty$  sind nicht selten stark gerundet und erzeugen a. d. G. kräftige Lichtzüge, in denen hellere Stellen mit schwach angedeuteten Einzelreflexen eine Neigung zur Vicinalbildung in dieser Zone vermuten lassen.

$$\hat{O} = (501)50.$$

Diese für Kieselzinkerz neue Form wurde an Krystall XXIV mit einer kleinen, nicht allseitig ganz scharf begrenzten glänzenden Fläche gefunden, deren etwas schwacher Reflex sich aber genügend gut einstellen läßt.

Messung und Rechnung stimmen befriedigend überein:

$$\varphi$$
  $\varrho$  (gemessen) = 270°04';  ${74°57' \choose 72°03'}$ ; (berechnet) = 270°00', 71°51'. (Diskussion der Form S. 486).

$$\gamma = (112)\frac{1}{2}$$
.

An unseren Krystallen eine häufige Form von zweierlei Ausbildungs-

<sup>4)</sup> Pogue, Proc. Unit. Stat. Nat. Mus. 1911, 39, 572.

weise, ähnlich wie  $r=(403)\frac{1}{3}0$ : sie erscheint entweder mit schönen ebenen und trefflich spiegelnden Flächen, die häufig genug nicht kleiner als die Basis sind, oder  $\gamma$  selber fehlt und an seine Stelle treten Vicinalen. Während aber die r vertretenden Vicinalen stets schwach gekrümmt sind und durch gratähnliche Kanten begrenzt werden, erscheinen an Stelle von  $\gamma$  fast ausnahmslos zwar durchschnittlich schmale, aber wohlgebildete völlig ebene Flächen mit scharfen geraden Kanten von der Position  $(459)\frac{4}{9}$  resp.  $(549)\frac{4}{9}$  (vergl. Taf. V, Fig. 2, 3, 5). Näheres über diese beiden Formen S. 176.  $\gamma$  selber wurde normal entwickelter Weise an 40 Krystallen mit 37 Einzelflächen beobachtet, deren durch Messung ermittelte Werte für  $\gamma$  und  $\rho$  mit den berechneten im allgemeinen höchstens um wenige Minuten differieren.

$$v = (121)12.$$

v gehört zu den häufig beobachteten Formen des Kieselzinkerzes. Dennoch fanden wir es nur an 2 Krystallen mit 3 kleinen Einzelflächen, die sich nur mittelst Verkleinerung und Abblendung messen ließen. Die gemessenen und berechneten Werte für  $\varphi$  und  $\varrho$  differieren für 2 der Flächen sehr wenig, für die dritte etwas mehr:

Kry-	Buchstabe	Gem	essen	Berechnet		Bemerkungen	
stall		$\varphi$	ę	$\varphi$	Q		
IV	$v_1$	320441	480131	320 32'	480 351	sehr klein, stark glänzend, Reflex schwach	
1 4	V <sub>4</sub>	320341	480361	320321	480351	klein, scharf, glänzend, Refl. schwach, aber scharf	
V	V v <sub>1</sub>		48033'	320 32'	48° 35′	klein, ziemlich scharf, Reflex deutlich und scharf	

Die folgenden 4 neuen Formen W H L I sind gewöhnlich nur mit kleinen Flächen ausgebildet und gehören zu den seltenen Formen des Kieselzinkerzes. Sie liegen sämtlich in der Zone sx = (101): (332) und erscheinen nach der Diskussion der Zahlenreihe (vergl. S. 489) als gesichert. Wegen ihrer durchschnittlich geringen Größe können sie an den ohnehin oft kleinen Kieselzinkerzkrystallen leicht überschen werden. Sobald man aber an den Krystallen ihren vermutlichen Ort kennt, der durch die entsprechenden Poldistanzen gegeben ist, lassen sie sich wenigstens mit einem zweikreisigen Goniometer durch »Zentrierung und Abblendung« bei hinreichender Vergrößerung der Krystalloberfläche relativ leicht und sicher auffinden.

$$\mathbf{W} = (534) \frac{53}{44}$$
.

An dem durch 5 neue Formen ausgezeichneten Krystall XXIV ist W durch 4 Einzelflächen vertreten, die alle größer als die Basis sind. Die Combinationskante von W mit s=(404)40 ist schwach gerundet und erzeugt einen kurzen geraden Lichtzug in dieser Zone. Die zum Teil etwas gezogenen Reflexe lassen sich mit genügender Sicherheit einstellen.

Buchst.	Geme	essen	Bere	chnet	Bemerkungen		
-	$\varphi$ $\varrho$ $\varphi$ $\varrho$		Q				
$V_1$	65002'	40008'	640 49'	40006'	nicht sehr klein, glänzend, Reflex deutlich		
$IV_2$	64050'	400151	640 491	40006	klein, scharf, glänzend, Reflex wenig gezogen		
					schmal, gut spiegelnd, Reflex wenig ausgezogen		
$W_4$	64058	400001	640491	400 06'	etwas größer als die anderen, scharf, Refl. z. scharf		

 $H = (967) \frac{96}{77}$ .

Diese Form wurde an Krystall VI mit 3 schmalen, aber scharfen Flächen constatiert, deren Kanten gegen s = (404)40 jeweils gerundet erscheinen, was zur Folge hat, daß ihre sonst deutlichen und nicht unscharfen Reflexe ein wenig gezogen sind und in kurze gerade Lichtzüge übergehen. Die gemessenen Winkel stimmen ziemlich gut mit den berechneten:

Buchstabe	Gem	essen	Berechnet		
	$\varphi$	Q	$\varphi$	Q	
$H_2$		440341			
$H_3$	620 341	41028'	620 25'	41030'	
$H_4$	620161	41022'	$62^{0}25'$	440301	

 $L = (433) \frac{4}{3}1.$ 

An 5 Krystallen mit 43 meist kleinen, aber ebenen und glänzenden Einzelflächen ausgebildet, die auch an denjenigen Krystallen, wo die wichtige Form u = (214)24 klein ist, an Größe meist hinter diesem zurückbleiben. Trotz ihrer relativen Kleinheit lieferten die L-Flächen sicher einstellbare Reflexe, wenn man sie durch Abblenden von den anderen beleuchteten Krystallflächen isolierte. Die Differenzen zwischen Messung und Rechnung sind durchschnittlich gering:

Kry-	Buchst.	Gem	essen	Berechnet		Bemerkungen
stall		$\varphi$	ę	φ	Q	
1	$L_1$	590 281	430121	590 34'	430 191	sehr klein, stark glänzend; Refl. deutlich
IV	$L_2$	590 37'	430 20'	»	»	klein, scharf; Reflex gut
I V	$L_3$	59030'	430241	»	»	klein, scharf; Refl. deutl., etwas verzerrt
	$L_4$	590 40'	430 481	»	»	klein, scharf; Refl. schwach, aber scharf
v	$L_3$	590 391	430 18'	»	>	klein, rechteckig, scharf; Reflex güt
•	$L_4$	590 34'	43020'	»	»	klein, unscharf begrenzt; Reflex gut
IX	$L_1$	59032'	430201	) »	»	ziemlich groß, scharf; Reflex gut
1.1	$L_4$	590351	430 22'	»	>	» » » » »
X	$L_1$	590 37/	430201	»	»	klein, scharf; Reflex schwach, aber scharf
_	$L_1$	590 391	430151	»	»	klein, scharf, glänz.; Refl. schwach, scharf
VVIII	$L_2$	590 20'	43025'	»	»	» » » » »
X,VII	$L_3$	590 351	430201	»	»	» » » » »
	$L_4$	590171	430181	»	»	» » » » »

 $\overset{*}{\mathbf{I}} = (765) \frac{76}{55}$ .

An Krystall XXIV mit 3 Einzelflächen ausgebildet, die deutliche, ziemlich scharfe Reflexe geben und eine sichere Einstellung gestatten. Die Flächen sind ein wenig kleiner als die der Form  $W=(534)\frac{5}{4}\frac{3}{4}$ .

Buchstabe	Gem	essen	Berechnet		Bemerkungen		
Buonstabe	$\varphi$	ę	$\varphi$	ę			
$I_1$	560 08'	450 45'	56007'	450 48'	nicht sehr schmal, glänzend; Reflex schwach, aber gut		
$I_2$	560 0 <b>2</b> ′	45057/	»	*	schmal, scharf; Reflex ziemlich gut (ein wenig verzerrt)		
$I_3$	56017'	45° 47′	>	»	ziemlich scharf und glänzend: Reflex stark wenig gezogen		

 $x = (332)\frac{3}{2}$ .

An 8 Krystallen mit 23 kleinen bezw. sehr kleinen Einzelflächen beobachtet. Die Flächen sind immer eben, scharf und glänzend und geben meist schwache, aber sicher einstellbare Reflexe, die nur durch »Verkleinerung« und »Abblendung« deutlich zu sehen sind. Messung und Rechnung stimmen gut.

u = (211)21.

Diese wichtige und häufige Form haben wir an 17 Krystallen mit 61 Einzelflächen nachweisen können. Die Flächen sind ausnahmslos von vorzüglicher Beschaffenheit und geben durchschnittlich vortreffliche Reflexbilder. An 11 Krystallen ist u mit kleinen bezw. sehr kleinen Flächen ausgebildet und mußte an diesen mit »Verkleinerung und Abblendung« gemessen werden. An Krystall XV und XXI werden die Flächen dieser Form wesentlich größer, um in einigen Fällen schließlich (Krystall VII, XX, XXII) das unter den Terminalflächen gewöhnlich am größten ausgebildete t=(304)30 an Größe noch zu übertreffen.

Krystall XV zeigt u mit je 4 Flächen am analogen und antilogen Pol.

Im Einklang mit der vorzüglichen Beschaffenheit der u-Flächen weisen die gemessenen und berechneten Winkel kaum jemals nennenswerte Differenzen auf.

 $\varrho = (231)23.$ 

An 4 Krystallen mit 40 Einzelflächen constatiert. Die Flächen sind fast sämtlich sehr klein, aber scharf und glänzend. Ihre schwachen, verhältnismäßig scharfen Reslexe gestatten sichere Einstellung:

Kry-	Buchstabe	Gem	essen	Berechnet	
stall		ge	Q	g	ę
	Q1	400211	62003'	400231	620 01'
IV	$\varrho_2$	400201	620 00'	»	»
1 1	<i>Q</i> 3	400 347	62003'	»	»
	Q4	40039'	620047	»	»
V	Q3	400171	62005'	»	»
IX	<b>Q</b> 2	400291	62000′	>>	>
121	<i>Q</i> 3	40025'	62007'	»	»
	Q1	40028'	62012'	»	»
XVII	<i>Q</i> 3	400131	62040'	>	»
	Q4	400221	620 05'	»	»

$$\overset{*}{\mathbf{Q}} = (632)3\frac{3}{2}.$$

Am analogen Pol von Krystall XVI sind die Kanten von t = (304)30mit  $a = (010)0\infty$  durch schmale, ebene und glänzende Flächen abgestumpft. Zwei derselben schneiden sich mit t und a in scharfen Kanten. Bei den beiden anderen sind die genannten Combinationskanten gerundet und haben in der Zone ta gerade Lichtzüge zur Folge (s. Projectionsbild Tafel VI). Die gut einstellbaren Reflexe bestimmen die Position (632)33.

Die Form paßt gut in die Zahlenreihe (vergl. Diskussion der Symbolzahlen S. 494).

Buchstabe		essen	Berechnet		Bemerkungen			
	$\varphi$	Q	φ Q		20,110,1114,11901			
$Q_1$	680311	620 56'	680361	630 02'	Kanten scharf; Reflex schwach, aber scharf			
$Q_2$	680 28'	630091	»	»	Kanten scharf; Reflex ziemlich gut u. lichtstarl			
$Q_3$	680 42'	63010'	»	»	Kanten gerundet; Refl. ein wenig gezogen mi			
$Q_4$	68023'	630 491	>	>>	Lichtzug nach $t = (304)30$ und $a = (040)00$			

$$\beta = (321)32.$$

Die Form wurde nur an einem Krystall mit zwei schmalen, glänzenden Flächen gefunden, deren Kanten mit t = (304)30 gerundet sind und gerade Lichtzüge geben (vergl. Projectionsbild Tafel VI). Durch »Verkleinerung und Abblendung« lassen sich die wegen der Kleinheit der Flächen schwachen, aber scharfen Reflexe mit genügender Sicherheit einstellen:

Gemessen: Berechnet:

Krystall VI 
$$\begin{cases} \beta_1 \\ \beta_4 \end{cases} \varphi \varrho = 62^{\circ}37'; 64^{\circ}04'; 62^{\circ}25'; 64^{\circ}09'.$$
 $\varphi = 62^{\circ}40'; 64^{\circ}08';$ 
 $\varphi = (732)\frac{73}{5}.$ 

Diese neue seltene Form konnte an zwei Krystallen mit 5 Flächen constatiert werden. Die Flächen sind zwar eben und wohl begrenzt, zeigen aber, wie die Form  $Q=(632)3\frac{3}{2}$  eine Neigung zur Kantenrundung (vergl. Projectionsbild Tafel VI) und sind bedeutend kürzer als jene, dafür jedoch breiter. An Krystall XVI kommen beide Formen vor. Über die Diskussion dieser Form findet sich näheres S. 489 u. 490.

Kry-	Buchst.	Gem	essen	Berechnet		Bemerkungen	
stall	Duons.	q	ę	$\varphi$	Q		
	$V_{1}$	710311	660 05'	71026'	66003'	nicht sehr klein, glänzend; Reflex ziem- lich scharf	
XVI	$V_2$	74002'	660 11'	»	»	klein, wenig glänzend; Reflex schwach, undeutlich	
AVI	$V_3$	71022'	66007'	»	»	ziemlich breit, eben, Kanten gerundet; Reflex gezogen mit Lichtzug	
	$V_4$	74034/	660041	>	»	ziemlich breit, eben, Kanten gerundet; Reflex ziemlich gut, Lichtzug	
XXIV	$V_2$	74044'	66020'	»	»	klein, eben, nicht ganz scharf; Reflex wenig verzerrt	

# $\overset{*}{\mathbf{N}} = (411)41.$

Auch diese Form ist neu. Sie wurde an 2 Krystallen mit je einer kleinen ebenen Fläche beobachtet. In beiden Fällen ist die Kante von N gegen t=(301)30 gerundet (vergl. die Lichtzüge in Projectionsbild Tafel VI). Messung und Rechnung stimmen gut:

Kry-	Buchst	Gem	essen	Bere	chnet	Bemerkungen	
stall	Buons	φ	ę	$\varphi$	Q		
VI	$N_1$	780 58'	680 091	780 55'	680 05'	lang, schmal, Kanten gegen t und m gerundet; Reflex gut	
XXIII	$N_3$	780 49'	68010'	»	»	klein, Kante gegen t gerundet; Reflex deutlich und scharf	

## y = (431)43.

Die sämtlich kleinen bezw. sehr kleinen Flächen dieser Form sind eben und glänzend. Wir fanden sie an 3 Krystallen mit 8 Einzelflächen, die durch Verkleinern und Abblenden eine sichere Einstellung der Reflexe gestatten:

Kry-	Buchstabe	Gem	essen	Bere	chnet	Bemerkungen
stall		φ	6	φ	ę	Demot Rungen
VI	$y_1$ .	590 411	700 447	590331	700321	klein, scharf und glänzend; Reflex
-	$y_2$	590337	70034'	»	»	schwach, aber deutlich
1	<i>y</i> <sub>1</sub>	590441	700361	»	»	1
XVII	$y_2$	590261	70024	»	»	sehr klein, scharf, glänzend; Reflexe
	$y_3$	590441	700 347	»	» .	nicht sehr schwach und ziemlich scharf
	<i>y</i> <sub>4</sub>	590281	700347	»	»	
XXIII	y <sub>2</sub>	390231	790401	»	»	klein ziemlich scharf; Reflex schwach
	<i>y</i> <sub>4</sub>	590281	700 30'	»	>>	klein, zieml. scharf; Reflex zieml. gut

#### B. Unsichere Formen und Vicinalen.

? ? ? ? ? ? 
$$\chi = (205)\frac{2}{5}0$$
,  $\Theta = (5.0.12)$ ,  $\Gamma = (307)\frac{3}{7}0$ ,  $\Delta = (409)\frac{4}{9}0$ .

In der Zone cs = (001)0: (101)10 macht sich an unseren Krystallen eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von unsicheren Formen resp. Vicinalen geltend. Wie wir bereits bei der Beschreibung von  $r = (103)\frac{1}{3}0$  gesehen haben, ist diese Form häufig nicht selber ausgebildet. Es erscheint vielmehr an ihrer Stelle eine aus drei Einzelfacetten bestehende Fläche (vergl. Taf. IV, Fig. 2, Taf. V, Fig. 8°). Von diesen 3 Facetten sind 4 und 2 stets groß, 3 immer wesentlich kleiner. In allen Fällen sind diese Facetten glatt und glänzend, schwach gekrümmt, durch unscharfe, ebenfalls gekrümmte gratähnliche Kanten begrenzt und sehen wie \*geleckt« aus. Die beiden seitlichen Facetten 4 und 2 erzeugen gewöhnlich kurze gerade Lichtzüge, die, genau in der Zone  $er = (011)01: (103)\frac{1}{3}0$  verlaufend, sehr nahe bei der Position von r mit meist guten und lichtstarken Einzelreflexen enden 1).

Facette 3 kann verschieden ausgebildet sein: entweder besteht sie aus einer einzigen Fläche, oder sie gliedert sich in mehrere durch kaum erkennbare Kanten getrennte schmale Teile, die sich hinsichtlich ihrer Lage streng an die Zone cs halten. Je nach ihrer Ausbildungsweise und Beschaffenheit gibt sie mehr oder minder scharfe und deutliche Einzelreflexe, denen die Positionen  $(205)\frac{2}{5}0$ ,  $(5.0.42)\frac{5}{12}0$ ,  $(307)\frac{3}{7}0$ ,  $(409)\frac{4}{9}0$  zukommen.

Von diesen Formen ist  $\chi=(205)\frac{2}{5}0$  bekannt und wurde zuerst von W. Schulze²) beobachtet, später von Goldschmidt und Schroeder³) genauer untersucht. Nach Angabe der beiden letzten Forscher sind »die entsprechenden zwei schmalen Flächen der Zone po=[tsc] cylindrisch gerundet und geben einen gezogenen Reflex. Das hellere Ende des Lichtzuges entspricht dem Ort der bekannten Fläche  $r=(103)\frac{1}{3}0$ , das lichtschwächere liegt in der Nähe von  $\frac{2}{5}0$ , ohne dessen Ort scharf zu markieren.«

Wir haben die Facette 3 an 8 Krystallen mit 45 Einzelflächen gefunden. In der folgenden Tabelle sind unsere Beobachtungen mit Messungen und näheren Angaben zusammengestellt.

<sup>4)</sup> Vergl. Projectionsbild der beobachteten Formen (Taf. VI).

<sup>2)</sup> W. Schulze, Mitt. naturw. Ver. Neu-Vorpomm. u. Rügen, 4886, 18, 59. Ausz. diese Zeitschr. 17, 294.

<sup>3)</sup> Goldschmidt und Schroeder, diese Zeitschr. 1911, 49, 135.

Kry-	Fa-	Geme	essen	Berec	hnet	Entsprechend der Form	Bemerkungen	
stall	cette	$\varphi$	Q	$\varphi$	Q	der Form		
11	3	890591	150021	900001	150 107	$\Delta = (409)\frac{4}{9}0$	nicht scharf begrenzt, dreiseitig;	
11	3/	270000'	44050'	2700001	140401	$\Gamma = (307)\frac{3}{7}0$	Refl. schwach, aber deutlich	
VI	3	890581	130401	90000′	130 42'	$\chi = (205)\frac{2}{5}0$	zieml. scharf, dreiseitig; Reflex ein wenig verschwommen, ab.	
V 1	3'	270001'	130451	2700001	» »	» »	deutlich und gut einstellbar	
VIII	3						unscharf u. undeutl.; Refl. sehr	
4 111	3'		and rump				schwach und verschwommen	
X	3	900011	140461	900001	14040'	$\varGamma = (307)\frac{3}{7}0$	zieml. scharf, dreiseitig; Reflex ziemlich gut	
Α	3'	270000′	14040'	270000'	» »	» »	nur zieml. scharf geg. 4 u. 2, undtl. geg. s == (404)40; Refl. zieml. gut	
	3		_				nicht ausgebildet; 4 u. 2 mit rundlich. Kante geg. t begrenzt	
XI	a	269057	13047'	2700000	130 42'	$\chi = (205)\frac{2}{5}0$	aus 2 ineinander übergehenden rundl. Facetten besteh.; beide	
	b	» »	15 <sup>0</sup> 06'	» »	150101	$\Delta = (409)\frac{4}{9}0$	Refl. zieml. scharf u. deutlich	
	3						nicht ausgebildet; 4 u. 2 mit rundlich. Kante geg. t begrenzt	
XII	3, 0	2690 56'	14011/	270000′	14015	$\Theta = (5.0.42) \frac{5}{12} 0$	zieml. scharf, dreiseitig; Reflex ziemlich gut	
	b	> »	150121	» »	150101	$\Delta = (409)\frac{4}{9}0$	sehr schmal, Kante geg. vorige gerund.; Reflex sehr schwach	
XXIII	3	_			_		beide nicht unscharf geg. 4 u. 2 u. geg. $s = (404)40$ ; geben keine	
	3'	_	_				deutl., einstellbaren Reflexe	
XXIV	3	900031	110301	90000'	110291	$r = (103)\frac{1}{3}0$	nicht scharf geg. 1, 2 u. $s = (101)10$ ; Refl. gut ab. schwach	
	3'						sehr undeutlich; kein Reflex	

In einer von obiger Darstellung abweichenden Ausbildung sind  $\chi$  bezw.  $\chi$  und  $\Gamma$  an Krystall XIII und XIV beobachtet worden (s. S. 160).

? ? ? 
$$\Delta = (459)\frac{45}{99}$$
 und  $\Xi = (549)\frac{54}{99}$ .

Wie wir schon bei  $\gamma=(412)\frac{1}{2}$  erwähnt haben, ist diese wichtige Form an einer Reihe von Krystallen nicht selber ausgebildet, sondern es erscheinen an ihrer Stelle zwei schmale und meist wohlgebildete glänzende Flächen von der Position  $(459)\frac{4}{9}\frac{5}{9}$  resp.  $(549)\frac{5}{9}\frac{4}{9}$ . Sie liegen in der Zone es=(014)04:(404)40, deren Gleichung p+q=4 ist.  $\mathcal A$  und  $\mathcal E$  schneiden sich immer in scharfen Kanten; ihre Kanten mit e bezw. s sind hingegen zuweilen gerundet und liefern kurze gerade Lichtzüge in der Zone es (vergl.

Projectionsbild Tafel VI). Ihre Reflexe sind im allgemeinen so scharf und lichtstark, daß sie zur Polarstellung der Krystalle dienen könnten.

Die Diskussion (S. 487) läßt die Symbole  $(459)\frac{4}{9}\frac{5}{9}$  und  $(549)\frac{5}{9}\frac{4}{9}$  als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Wir möchten deshalb die Formen trotz der nicht schlechten Übereinstimmung von Messung und Rechnung nicht als typische, sondern als vicinale zu  $\gamma$  ansehen. Vielleicht bringen neue Funde Klarheit in die Entwicklung dieses Zonenstückes.

 ${\mathcal A}$  wurde an 6 Krystallen mit 18 Einzelflächen,  ${\mathcal Z}$  an 6 Krystallen mit 19 Einzelflächen beobachtet.

Krystall	Buchstabe	g	Q
II	$A_1$	46005'	20054/
**	$\Lambda_4$	45 52	20 45
	$A_1$	45 48	24 00
X	$A_2$	45 55	20 58
		45 53	20 54
	1 1	45 43	20 49
XI	$A_2$	45 40	20 55
***	13	45 40	20 55
	$A_4$	45 46	20 53
	$A_2$	45 38	20 32
XII		45 24	20 54
	$A_4$	45 24	20 54
	$A_1$	45 40	20 50
XIII	$\Lambda_2$	45 18	20 49
28112	$A_3$	45 54	20 50
	$A_4$	45 59	20 49
XIV	$A_1$	45 56	21 00
23.1 4	$A_4$	45 54	20 52

 $\varphi \varrho \text{ (berechnet)} = 45036'; 20046'.$ 

Krystall	Buchstabe		$\varphi$		ę
· II	$\Xi_1$	570	28'	210	47'
11	$\mathcal{Z}_4$	57	46	21	46
	$\mathcal{Z}_1$	57	53	21	54
X	$arnothing_2$	57	58	21	56
	$arnothing_3$	58	19	24	47
	$\Xi_1$	57	12	24	40
XI	$=$ $\mathbb{Z}_3$	56	56	21	44
	$arnothing_4$	57	09	21	45
	$\mathcal{Z}_1$	56	50	22	49
XII	$\Xi_2$	57	52	22	28
	$\Xi_3$	58	13	22	34
<u>.</u>	$\Xi_4$	57	08	22	20
	$z_{i}$	57	48	21	41
XIII	$\varXi_2$	57	40	21	42
	$\Xi_3$	57	14	21	39
	$\Xi_4$	57	12	21	43
	arnothing	57	20	21	50
XIV	$\Xi_3$	57	18	21	39
	$arvarepsilon_4$	57	36	24	46

 $\varphi \varrho \text{ (berechnet)} = 57055'; 21048'.$ 

## Gesamtformen des Kieselzinkerzes und deren Diskussion.

(Vergl. Tafel VI.)

Die beiden folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannt gewordenen Formen des Kieselzinkerzes; Tabelle I enthält die sicheren, Tabelle II die unsicheren Formen und Vicinalen.

Die Entscheidung, welche Formen als sicher, welche als unsicher anzusprechen seien, wurde auf Grund einer Discussion der wichtigsten Zonen und eines sorgfältigen Quellenstudiums getroffen.

Unter den unsicheren Formen und Vicinalen dürften sich ohne Zweifel auch solche befinden, die vielleicht durch spätere Untersuchungen bestätigt, bezw. als typische Formen erkannt und in die Reihe der sicheren Formen aufgenommen werden können.

Die Diskussion!) der Zonen, über die wir unten die hauptsächlichste Literatur mitteilen, geschah in Anlehnung an das Goldschmidt'sche Complicationsgesetz.

Einige sichere, in der Literatur nicht näher bezeichnete Formen, die erst nach Erscheinen von Goldschmidt's Index der Krystallformen und Winkeltabellen gefunden worden sind, werden von uns mit folgenden Buchstaben benannt:

 $Y = (450) \infty \frac{5}{4}$ , Pilipenko 1906;  $X = (503) \frac{5}{3}0$ , Artini 1896;  $T = (502) \frac{5}{2}0$ , Billows 1908.

- 4) 4897 Goldschmidt: Über Entwicklung der Krystallformen; Zeitschr. Kryst. 28, 4, 414.
  - 4901 Goldschmidt: Über Harmonie und Complication; Berlin (Springer).
  - 1904 Hermann: Über Anglesit von Monteponi; Zeitschr. Kryst. 39, 30.
  - 1904 Hubrecht: Über Cerussitviellinge von Sardinien; Zeitschr. Kryst. 40, 44.
  - 1908 Hochschild: Studien an Zinkblende; N. Jahrb. Min., B.-B. 26, 465.
  - 4909 Henglein: Über Krystallformen des Anatas; Verh. d. nathist.-med. Ver. Heidelberg, N. F. 10, 37.
  - 4909 Hillebrand und Schaller: Die Quecksilbermineralien von Terlingua, Texas; Zeitschr. Kryst. 47, 441, 527.
  - 4910 Goldschmidt und Schroeder: Über Korund; Tschermak's min.
    u. petr. Mitt. 29, 474.
  - 1911 v. Fersmann und Goldschmidt: Der Diamant, S. 5; Heidelberg (C. Winter's Univ. Buchhandlung).
  - 4911 Görgey und Goldschmidt: Über Datolith; Zeitschr. Kryst. 48, 635.

Vergleichstabelle. I. Sichere Formen.

Pol	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +
\$16 lins q.u dosc	4     0   3 4   0       0   CH       3 0 8 0   8
semsch 1910	87   87   87   87   87   87   87   87
6061 80	1 0082 800 1 30000 02.020 2 50   2   10
8061 SWO	(
7981 9ZJ	1 003   200     200 to 20 20 2   20 0   2   10 0   2   20 0 0   10 0   2   20 0 0   2   10 0   2   20 0 0   2   10 0   2   20 0 0   2   20 0 0   2   20 0 0   2   2
9681 ini	0001   110
eru.Brauns 1889	25. ct
alze 1886	0.0000
9881 Olá	
gmann 1877	
Cloizeaux 1862	Diss
6581 Just	
senderg 1858	1
18 1822 19	9
ber 1854	V 33     2   2   2
er 1852	
L781 uuems	H BBW 3 BBW 3 BBW 3 BBW 4 BBA
8481 asoA .u sa	cht.
8 1887. 7881 Y	
4281 20 9881 aqqiZ-20	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}$
8281 sqil.	1   2   3   1
15 1822	
uusm	3 8 8 8 8 8 8 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4
dschmidt	9 8 8 8 8 8 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
.19	00000000000000000000000000000000000000
-hoo   -h	
ż	- M M 4 M V P M M 0 P M M 4 M V P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M M 0 P M 0

12\*

n.
Forme
Sichere
i,
Vergleichstabelle.

Pol	1 + 1 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + + + + + +
Seeblach u. Paul 1912	G N   D D D D B D D D D D D D D D D D D D D
Ungemach 1910	8
Dana 1909	100   80   x 88       x 4 4 6 9 8 4 mm   2 4
8001 swollist	
7681 estnill	12   82 × 28     24 3 6,0 5 2 2 m   24
888 initah	
Baueru.Brauns 1889	
Schulze 1886	
Cesàro 1886	
Seligmann 1877	
Des Cloizeaux 1862	
Schrauf 1859	
Hessenberg 1858	S 8
Hessephery 4858	හ 
Dana 1855	
Dauber 1854	0 0   2 0     0 2 2   0   2
Miller 1852	
	99 9 P P P P P P P P P P P P P P P P P
Lévy 1857, 1843  Riess u. Rose 1843  Tiss nasmann 1847	144. DB 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	E E E E E E E E E E E E E E E E E E E
Riess u. Rose 1843	
6881 aqqiz-shoM	₩
Mohs 1824	
	<u> </u>
Phillips 1823	
Agan viieH	
uuemneN	TO A MORPHAGE OF A CONTRACT OF THE CONTRACT OF
-	<u> </u>
Goldschmidt	10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 -
Miller	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
	00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
Buch-   Gold-	
Z,	8 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9

		Gold-	Nau-			-	Buch	stabe	
Nr.	Miller	schmidt	mann	Autor	Jahr	Autor	Hintze	Dana	Gold- schmidt
4	. 720	₹∞	$\infty \bar{P}_{2}^{7}$	Billows	1908	5			
2	3401)	300	$\infty \overline{P}_3$	Revutzky	1906				
3	730	7,∞	$\infty \overline{P}_{2}^{7}$	Billows	1908	ξ	_	drawber	
4	210	200	$\infty \bar{p}_2$	Billows	1908	x	_		_
5	790	$\infty^{9}$	$\infty \widecheck{P}_{7}^{9}$	Billows	1908	e			
6	340	$\infty_3^4$	$\infty \breve{P}_{\frac{4}{3}}$	Billows	1908	$\dot{R}$			
7	230	$\infty^{\frac{3}{2}}$	$\infty \breve{P}_{\frac{3}{2}}^{3}$	Dana	1868		?		p
8	470	$\infty^{\frac{7}{4}}$	$\infty \breve{P}_{\frac{7}{4}}$	Billows	1908	$\nu_2$			
9	490	$\infty^{\frac{9}{4}}$	$\infty \breve{P}_{\frac{9}{4}}^{9}$	Billows	1908	$\nu_1$			
10	140	∞4	$\infty \breve{P}_4$	Schrauf	1860				
11	290	$\infty^{\frac{9}{2}}$	$\infty \widecheck{P}_{rac{9}{2}}^{9}$	Hessenberg	1858		T	П	? A
12	160	∞6	$\infty \breve{P}_6$	Billows	1908	χ			
13	018	01/8	₽ŽŽ	Des Cloizeaux	1862	$e^8$	CC	cc	3 8
14	043	01/3	$\frac{1}{3}\tilde{I}^{p}\infty$	Goldschmidt. Groth	1888	8		_	3
15	089	08	$\frac{8}{9}\breve{P}\infty$	Billows	1908	$\epsilon_2$			
16	0.25.26	$0\frac{25}{26}$	$\frac{25}{26}\breve{P}\infty$	Billows	1908	€3			[
17	0.25.24	$0\frac{2}{2}\frac{5}{4}$	$\frac{25}{24}\tilde{P}\infty$	Billows	1908	$\varepsilon_1$	-		
18	074	07/4	$\frac{7}{4}\breve{P}\infty$	Des Cloizeaux	1862	$e^{\frac{4}{7}}$	B	$B_{\bullet}$	? B
19	092	0.9/2	$\frac{9}{2}\breve{P}\infty$	Schulze	1886		?		_
20	106	10	$\frac{1}{6}\bar{P}\infty$	Des Cloizeaux	1862	$a^b$	9	9	η
21	205	<del>2</del> 0	$\frac{2}{5}I\infty$	Schulze	1886	i	Q	e	χ
22	5.0.12	$\frac{5}{12}0$	$\frac{5}{12}\bar{P}\infty$	Seebach u. Paul	1912	0			
23	307	$\frac{3}{7}0$	$\frac{3}{7}\bar{P}\infty$	Seebach u. Paul	1912	$\Gamma$			
24	409	40	$\frac{4}{9}\overline{P}\infty$	Seebach u. Paul	1912	4			
25	407	40	$\frac{4}{7}\bar{P}\infty$	Ford u. Ward	1909	j			
26	203	$\frac{2}{3}$ 0	$\frac{2}{3}\overline{P}\infty$	Bauer u. Brauns	1889	_			
27	10.0.9	100	$\frac{10}{9}\bar{P}\infty$	Billows	1908	σ	1	_	
28	504	$\frac{5}{4}$ 0	$\frac{5}{4}\overline{P}\infty$	Billows	1908	S			- 1
29	403	$\frac{4}{3}$ 0	$\frac{4}{3}\overline{P}\infty$	Des Cloizeaux	1862	$a^{\frac{3}{4}}$	ψ	$\psi$	e
30	502	$\frac{5}{2}0$	$\frac{5}{2}\bar{P}\infty$	Billows	1908	T			
34	704	70	$7\bar{P}\infty$	Traube	1894		τ		
32	174	1 7 4 4	₹ <b>Ў</b> 7	Goldschmidt	1888	ge	5	-	$\varphi$
33	5.7.12	$\frac{5}{12} \frac{7}{12}$	$\frac{7}{12} \overset{7}{P} \overset{7}{5}$	Bauer u. Brauns	1889		-		
34	459	4 5 9	$\frac{5}{9} P_{\frac{5}{4}}$	Seebach u. Paul	1912	1			
35	549	5 4 9 9	$\frac{5}{9}\overline{P}\frac{5}{4}$	Seebach u. Paul	1912	2	_		_
36	7.4.11	7 4	$\frac{7}{11}\bar{p}\frac{7}{4}$	Bauer u. Brauns	1889				_
37	233	<del>2</del> 31	$reve{P_{rac{3}{2}}}$	Schrauf	1860	_		_	-
38	22.1.8	11 1 4 8	$\frac{1}{4}\bar{P}22$	Billows	1908	$ au_2$			_
39	38.3.13	$\begin{array}{c} 38 & 3 \\ \hline 13 & 13 \end{array}$	$\frac{38\bar{p}}{13}\bar{p}\frac{38}{3}$	Billows	1908	$\tau_4$	-	-	-
40	344	34	$4\breve{P}_{3}^{4}$	Schrauf	1860				
44	16.2.5	1.6 <u>2</u> 5	$\frac{1.6}{5}\bar{P}8$	Billows	1908	$ au_3$	-		-
42	17.1.5	17 1 5 5	$\frac{1.7}{5}\overline{P}$ 17	Billows	1908	$ au_1$	_	-	-
43	53.50.4	53.50	$53\bar{P}_{\frac{5}{5}\frac{3}{0}}$	Billows	1908	μ			
	1								

<sup>1)</sup> Von Billows (Riv. min. e crist. 1908,  $\bf 34$ , 12) mit dem Buchstaben Z bezeichnet.

#### Discussion der Zonen.

### 1. Prismenzone, vorderes Stück.

Die Formen (720), (310)¹), (730), (210) wurden sämtlich von Billows gegeben (Riv. Min. Crist. Ital. 1908, **34**, 12) und würden mit Ausnahme von (720), dem die auffallende Zahl  $\frac{5}{4}$  entspricht, gut in die Reihe passen. (720) und (730) bezeichnet er als Vicinalen zu (310) bezw. (210), die jedoch nicht beobachtet wurden. Er bemerkt dazu folgendes:

» $\xi$  (720). È vicinale di Z (340) che non ho però riconstrato. Questo prisma l'ho visto con una sol faccia in un solo cristallo. Misure discrete.

 $\xi$  (730). L'ho trovato una sol volta con una faccia strettissima buona nel 3º cristallo. È vicinale di x (210) che non ho trovato.«

#### 2. Prismenzone, seitliches Stück.

Formen: 
$$m$$
  $Y$   $Q$   $R$   $p$   $v_2$   $n$   $v_1$   $o$   $A$   $q$   $\chi$   $a$  Miller:  $\frac{1}{4}0$   $\frac{4}{5}0$   $\frac{7}{9}0$   $\frac{3}{4}0$   $\frac{2}{3}0$   $\frac{4}{7}0$   $\frac{1}{2}0$   $\frac{4}{9}0$   $\frac{1}{3}0$   $\frac{1}{4}0$   $\frac{2}{9}0$   $\frac{1}{5}0$   $\frac{1}{6}0$   $\frac{1}{0}0$   $\frac{1$ 

Auffallend sind die Zahlen  $\frac{2}{5}$ ,  $\frac{5}{2}$  und 4, entsprechend den Formen (790), (290) und (160). Sicher sind in der Reihe nur m, Y, n, o, q, a.

Die seltene Form  $Y=(450)\infty^{\frac{1}{4}}$  wurde von Pilipenko (Nachricht. d. Tomsk. Univ. 4906, 4) = w beobachtet und zwar »war an einem Krystall eine Fläche dieser Form so groß, daß sie fast das Prisma (440) verdrängte. Reflex einheitlich, gut. Andere Flächen dieser Form sind gewöhnlich klein, oder erscheinen als Combinationsstreifung mit (440), wobei man eine Anzahl Reflexe erhält, die zwischen (440) und (450) liegen.«

Reflexe erhält, die zwischen (110) und (450) liegen.« 
$$\text{gemessen: } \begin{cases} (450): (110) = -6017'; \\ (450): (101) = 68017'; \end{cases} \text{ berechnet: } \begin{cases} 6019^{1/2}; \\ 68009^{1/3}. \end{cases}$$

<sup>4)</sup> Die Form wird auch von Revutzky (Bull. Soc. Imp. Natural. Moscou 1906, No. 1 und 2, 213) bei der Beschreibung eines Krystalls von Olkusz, Gouv. Kielce, ohne weitere Angaben erwähnt und ist dort mit? versehen.

Die Formen  $\varrho$ , R,  $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ,  $\chi$  finden sich bei Billows (l. c.) und werden von ihm als unsicher bezeichnet. R und n (die letztere Form wurde von Schrauf gegeben) hat er nur wegen der benachbarten  $\rho$  und  $\xi$  angegeben: » $\varrho$  (790). È vicinale di R (340) che neppuro ho trovato.« Die Form p=(230) $\infty_3$ , die in dem Zonenstück m a als wichtigste Form dominieren würde, scheint niemals durch Messung constatiert worden zu sein. Sie wurde nach Hintze (Handb. Min. 2, 4343, Fußnote) zuerst von Dana (Syst. Min. 1868, 407) erwähnt, in den späteren Auflagen aber nicht mehr und dürfte von da in Goldschmidt's Index und Winkeltabellen gekommen sein. p ist demnach aus der Reihe der typischen Formen zu entfernen.

 $A = (290) \infty_{2}^{9}$  wurde von Hessenberg an einem Krystall von Altenberg gefunden (Min. Not. 1858, 2, 261). Er sagt über sie: »Die Fläche  $\infty \, \widecheck{P}_{\, 2}^{\, 9}$  fällt in keine zweite Zonenreihe und mußte daher aus der gefundenen Neigung =  $164^{\circ}$ :  $\infty \breve{P} \infty$  bestimmt werden, wofür die Rechnung  $164^{\circ}5'$ 43 erfordert. Man könnte sie allerdings anzweifeln, weil sie wie ein Fremdling in dem Zonenverband der übrigen steht. Sie fand sich aber mehrmals und lieferte ein ziemlich gutes Spiegelbild.«

Sie findet sich ferner bei Des Cloizeaux (Man. Min. 1, 120), der sie nicht für sicher hält: »Les symboles  $g^{11}_{7} = (290)$  und  $e^{4}_{7} = (074)$  se déduisent de quelques mesures obtenues par M. Hessenberg et par moi; cependant ces mesures ne sont pas assez précises pour affirmer que  $q^{\frac{11}{7}}$ ne se confond pas avec  $g_{\frac{3}{2}} = (450)$ , et  $e_{\frac{4}{7}}$  avec  $e_{\frac{3}{5}} = (053)$ .

(140)∞4 wurde von Schrauf (Wien. Sitzber. 1860, 39, 916) in der »Revision der vorhandenen Beobachtungen« ohne irgend welche nähere Angaben angeführt. Die Form wurde sonst von keinem Autor beobachtet und dürfte auf einen Druckfehler zurückzuführen sein. Sie bedarf jedenfalls der Bestätigung, um als sicher gelten zu können.

 $n = (120) \infty 2$  wurde fast gleichzeitig von Hessenberg und Schrauf gefunden.

## 3. Brachydomen, inneres Stück (c e).

				,					
		5	*	*			5	?	
Formen:	c	δ	K	$\mathring{U}$	ε	δ	$\varepsilon_2$	$\epsilon_3$	e
Miller:	004	018	045	014	013	012	089	0.25.26	044
Goldschmidt pq:	0	$0\frac{1}{8}$	$0\frac{1}{5}$	$0\frac{1}{4}$	$0\frac{1}{3}$	$0\frac{1}{2}$	0.8	$0\frac{25}{26}$	04
$\frac{q}{1-q}$	0	. 1	$\frac{1}{4}$	1/3	$\frac{1}{2}$	1.	8	25	$\infty$
$\frac{2v}{1-v} =$	0	1 3	2 3	1	2	$\infty$			

 $\delta = (018)0\frac{1}{8}$  findet sich nur bei Des Cloizeaux (Man. Min. 1862, 1, 149) ohne Messungen oder sonstige Angaben und bedarf aus diesem Grunde, obschon es wohl in die Reihe paßt, der Bestätigung.

Die neuen Formen K = (015) und  $U = (014)0\frac{1}{4}$  passen gut in die Reihe. Messung und Rechnung stimmen gut (vergl. S. 466, 467).

 $\varepsilon=(013)0\frac{1}{3}$  wurde niemals beobachtet, sondern ist durch ein Versehen in das Formenverzeichnis des Kieselzinkerzes gekommen (s. unter »Berichtigungen und Anmerkungen« S. 205, Groth) und deshalb in der Reihe der typischen Formen zu löschen.

 $\epsilon_2=(089)\,0\frac{8}{9}$  und  $\epsilon_3=(0.25.26)\,0\frac{2}{2}\frac{5}{6}$  wurden von Billows (l. c.) als

Vicinalen zu e = (011)01 beobachtet.

## 4. Brachydomen, äußeres Stück (e a).

Formen: 
$$e$$
  $\times$   $x$   $f$   $g$   $B$   $h$   $i$   $k$   $l$   $a$  Miller: 011 0.25.24 043 032 053 074 021 031 092 051 071 010 Gschm. $pq$ : 01  $0\frac{2.5}{2.4}$   $0\frac{4}{3}$   $0\frac{3}{2}$   $0\frac{5}{3}$   $0\frac{7}{4}$  02 03  $0\frac{9}{2}$  05 07  $0\infty$   $q-1=0$   $0\frac{1}{2}$   $0\frac{1}{4}$   $0\frac{1}{3}$   $0\frac{1}{2}$   $0\frac{3}{3}$   $0\frac{3}{4}$   $0\frac{3}{4$ 

Die Formen passen mit Ausnahme der von Billows (l. c.) als Vicinale zu e=(044)04 bezeichneten Form  $(0.25.24)0\frac{25}{24}$  und der von Schulze (Mitteil. naturw. Ver. Neu-Vorpomm. und Rügen, 1886, 18, 60) durch unsichere Schimmermessung ermittelten »sehr schmalen Fläche«  $(092)0\frac{9}{2}$  sämtlich gut in die Reihe, wenn wir bei dem wichtigen Knotenpunkt h=(024)02 einschneiden.

 $B = (074)0\frac{7}{4}$ , von Des Cloizeaux gegeben (Man. Min. 4862, 1, 420)  $= e\frac{1}{7}$  bedarf der Bestätigung, weil der Autor sie als unsicher bezeichnet (vergl. Zitat S. 483, Z. 49, v. o).

 $\varkappa = (043)0\frac{4}{3}$  findet sich bei Cesàro (Bull. soc. franç. min. 4886, 9, 242). Bauer und Brauns (N. Jahrb. Min. 4889 (I), 2) führen die Form irrtümlich als neu an.

## 5. Makrodomen, inneres Stück (cs).

Formen: 
$$c$$
  $\eta$   $\nu$   $r$   $\chi$   $\Theta$   $\Gamma$   $A$   $\theta$   $j$   $s$  Miller: 004 406 405 403 205 5.0.12 307 409 402 407 203 404 Gschm.  $pq$ : 0  $\frac{1}{6}$ 0  $\frac{1}{5}$ 0  $\frac{3}{3}$ 0  $\frac{2}{5}$ 0  $\frac{5}{12}$ 0  $\frac{3}{7}$ 0  $\frac{4}{9}$ 0  $\frac{1}{2}$ 0  $\frac{4}{7}$ 0  $\frac{2}{3}$ 0 40  $\frac{1}{2}$ 0  $\frac{1}{7}$ 0  $\frac{1}{2}$ 0

Auffallend sind die Zahlen  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{5}{2}$ , 4 und in dem sehr schwach entwickelten Zonenstück  $\mathcal{G}$  s die Zahl  $\frac{1}{3}$  entsprechend den Formen  $\eta$ ,  $\Theta$ ,  $\Delta$  und j.

 $\eta = (106)^{10}_{6}$ 0 wurde von Des Cloizeaux gegeben (Man. Min. 1862, 1, 117) =  $a^{6}$  mit der Messung:

 $p~\alpha^6~[(0~0~1):(1~0~6)] = 1~74~0~20'~(1~74~0~1~0'~ber.).$  Sonst keine näheren Angaben. Die Form bedarf der Bestätigung.

 $\Theta=(5.0.42)\frac{5}{12}0$  und  $\varDelta=(409)\frac{4}{9}0$  fanden wir nebst  $\chi=(205)\frac{2}{5}0$  und  $\Gamma=(307)\frac{3}{7}0$ , die gut in die Zahlenreihe passen, an mehreren der von uns gemessenen Krystallen. Wegen ihrer ungünstigen Beschaffenheit (vergl. S. 475) wollen wir diese 4 Formen, wenngleich Messung und Rechnung durchschnittlich ziemlich gut übereinstimmen, nicht als typische ansprechen. Sie scheinen nach unseren Beobachtungen ausgesprochen vicinalen Charakter zu haben.

 $\chi = (205) \frac{2}{5}0$  wurde zuerst von W. Schulze (Mitt. Nat. Ver. Neu-Vorpommern und Rügen 1886, 18, 60) an einem Krystall von Altenberg als schmale Abstumpfung der Kante (001) (104) mit schwachem Reflex gefunden. Er gibt die Messung:

 $(205): (101) = 13^{0}53'$  (Mittel zweier Messungen);  $13^{0}43'$  (ber.).

Schulze's Krystall wurde später von Goldschmidt und Schroeder (Zeitschr. Kryst. 1911, 49, 135) nochmals gemessen und die Form  $(205)\frac{2}{5}0$  mit zwei cylindrisch gerundeten Flächen mit gezogenem Reslex beschrieben (vergl.  $S.^{\mathbb{F}}175$ ).

 $j=(407)\frac{4}{7}0$  wurde von Ford und Ward gegeben (Amer. Jour. Sci. 4. Ser., 28 (178), 185, 186). Die Autoren bemerken dazu folgendes: »The new form j(407) occurred as very small but definite-shaped faces, which did not yield very sharp reflections. No other simple indices would satisfy the angle measured, and it is thought, therefore, that the identity of the form is reasonably well established. The measured angle of  $c(004) \sim j(407)$  was 490+, the calculated angle being 49042'45'.«

Diese Form paßt auch nach der kaum zu motivierenden Spaltung bei  $\mathcal{G}=(102)\frac{1}{2}0$  nicht gut in die Reihe. Da sie keine sehr scharfen Reflexe liefert, liegt bei der großen Neigung des Kieselzinkerzes, in der Zone rs Vicinalen zu bilden, die Vermutung nahe, daß es sich auch hier um eine Vicinalform handelt.

 $(203)\frac{2}{3}0$  wurde von Bauer und Brauns [N. Jahrb. f. Min. 1889 (I), 2] als unsicher erwähnt: »Häufig sind die Flächen von  $\nu$  und r nicht scharf voneinander getrennt, sondern gehen allmählich ineinander über, eine der b-Axe parallel gestreifte, scheinbar gekrümmte Fläche bildend, welche auf dem Goniometer eine gleichmäßig fortlaufende Reihe von Reflexen liefert, deren äußerster von dem Basisreflex 21°15" entfernt ist, also auf  $\frac{2}{3}P\varpi(203)$  hinweist.«

Neben den erwähnten Vicinalen  $\chi$ ,  $\Theta$ ,  $\Gamma$ ,  $\Delta$  haben wir auch an unseren Krystallen in dem Zonenstück  $\Im s$  verschiedentlich schmale Vicinalflächen von sehr unsicheren Positionen beobachtet, deren Symbolisierung mehr oder weniger willkürlich erschien.

 $j = (407)\frac{4}{7}0$  bliebe demnach zu bestätigen.

6. Makrodomen, äußeres Stück (sb).

Durch Spalten der Reihe bei der wichtigen Form t = (304)30 wird die Form  $T = (502)\frac{5}{2}0$  verständlich. Auffallend bleiben die Zahlen  $\frac{1}{17}, \frac{1}{7}, \frac{1}{5}$ , entsprechend den Formen  $\sigma$ , S,  $\iota$ , welche der Bestätigung bedürfen.

 $\sigma = (10.0.9) \frac{10}{9}$ 0 wurde von Billows (Riv. Min. Crist. Ital. 1908, **34**, 12, 19) als Vicinale zu s = (104)10 beobachtet.

 $S=(504)^{\frac{5}{4}}0$  wurde gleichfalls von Billo ws an einem Krystall von Ghergur constatiert. Er sagt über die Form (l. c. S. 49): »È forma nuova. L'ho trovata in un solo cristallo con due facciuzze triangolari ben rifflettenti immagine semplice. La differenza fra osservazioni e calcolo è di 8' per  $\varrho$  e di 341/2 per  $\varphi$ .«

 $\iota = (403)\frac{4}{3}0$  findet sich nur bei Des Cloizeaux (Man. Min. 4862, 1, 317), ohne von ihm als neu erwähnt zu werden. Er gibt die Messung:

$$p \, a^{\frac{3}{4}} = 140^{\circ}30' \, (140^{\circ}46' \text{ ber.}).$$

 $T=(502)\frac{5}{2}0$  von Billows (l. c.) angegeben mit der Bemerkung: »Anche questa è forma nuova. L'ho trovata in un solo cristallo. Coesiste con s (101). Si presenta con una sola buona faccia a immagine semplice.  $\Delta \varrho = 38', \ \Delta \varrho = 42'.$ 

Anche qui si vede, a causa delle differenze un po' forti, che la formalimite nel senso di Haüy di regola è poco rispettata. Al posto di T e S è più facile trovare una loro forma vicinale.«

 $X=(503)\frac{5}{3}0$  fand Artini (Atti Soc. Ital. Sci. nat. 1896, 35, 3, 4) an einem Krystall von Gorno: »Invece sono assai meno frequenti quelle di (031), e una sol volta, con una faccia stretta, ma netta e brillante, pote iosservare la forma (503) che è nuova per la calamina.« Er gibt die Messung:

$$(304):(503) = 45044'; (45052' ber.).$$

Die Form (701)70 paßt zwar in die Reihe; da sie aber nur von Traube (Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 1894, 46, 65, 66) ohne Messung oder sonstige Angaben erwähnt wird, erscheint sie zweifelhaft und bedarf der Bestätigung, ehe sie als gesichert gelten kann.

Die neue Form O = (501)50 paßt gut in die Reihe.

### 7. Pyramidenzone p = q.

Formen: 
$$c$$
  $\gamma$   $\zeta$   $\pi$   $x$   $m$  Miller: 004 442 334 444 332 440 Goldschmidt  $pq$ :  $0$   $\frac{1}{2}$   $\frac{3}{4}$   $4$   $\frac{3}{2}$   $\infty$   $\frac{2}{3}v = 0$   $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{2}{3}$   $1$   $\infty$  Normalreihe  $N_2$ .

### 8. Zone q=1.

Die Reihe ist normal.

Die neuen Formen  $L = (433)\frac{4}{3}1$  und N = (411)41 passen gut.

? =  $(233)\frac{2}{3}$ 1 findet sich nur bei Schrauf (Wien. Sitzber. 1860, 39, 916) in der Revision der vorhandenen Beobachtungen ohne Messung oder sonstige Angaben. Die Form bedarf der Bestätigung.

### 9. Zone q == 2.

Formen:	h	%	v	β	b
Miller:	024	163	121	324	100
Goldschmidt pq:	02	$\frac{1}{3}$ 2	12	32	$\infty 0$
p =	0	1 3	1	3	00

Die Formen passen sämtlich in die schwach entwickelte Reihe.

## 10. Zone p = 1.

# 11. Zone p - q = 1.

Formen: 
$$e$$
 ?  $\mathcal{A}$   $\gamma$   $\Xi$  ?  $s$   $u$   $\beta$   $y$   $m$  Miller:  $0\overline{1}4$   $5.\overline{7}.42$   $4\overline{5}9$   $4\overline{1}2$   $5\overline{4}9$   $7.\overline{4}.44$   $404$  244  $324$   $434$   $440$  Gschm.  $pq$ :  $0\overline{1}$   $\frac{5}{12}$   $\frac{7}{12}$   $\frac{4}{9}$   $\frac{5}{9}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{7}{2}$   $\frac{5}{9}$   $\frac{7}{9}$   $\frac{7}{11}$   $\frac$ 

Das Zonenstück es zeigt die auffallenden Zahlen  $\frac{5}{7}$ ,  $\frac{4}{5}$ ,  $\frac{5}{4}$ ,  $\frac{7}{4}$  entsprechend den Formen (5.7.12), (459), (549), (7.4.11).

Die Formen  $(5.7.12)\frac{5}{12}\frac{7}{12}$  und  $(7.4.14)\frac{7}{11}\frac{4}{11}$  wurden von Bauer und Brauns an Krystallen von Altenberg gefunden (N. Jahrb. Min. 4889 (I), 3). Die

Autoren bemerken dazu: "Auch die Kanten zwischen den Domen  $e=P\tilde{\infty}$  (011) und  $s=P\tilde{\infty}$  (101) sind häufig abgestumpft durch eine scheinbar gerundete Fläche, die ähnlich wie die zwischen c und s aus mehreren schmalen, in der Zone e, s liegenden Flächen zusammengesetzt ist, welche aber wegen ihrer geringen Breite eine genaue Messung nicht erlauben; die an dem besten Krystall erhaltenen Werte führen zu den drei Flächen  $\frac{7}{12}P\frac{7}{3}(7.4.11), \frac{1}{2}P(112)$  und  $\frac{7}{12}P\frac{7}{3}(5.7.12).«$ 

Buchst.	Miller	Goldschmidt	. φ	ę
	5.7.12	5 7 12	42021'	200401
_	7.4.44	7 11 11	65053'	28002'
1	459	4 5 9	45036'	20046'
2	549	5 4 9	57055'	210 48'

Diese Flächen dürften ebenso wie unsere Formen  $\mathcal{A} = (459 \frac{4}{9} \frac{5}{9})$  und  $\mathcal{Z} = (549) \frac{5}{9} \frac{4}{9}$  als Vicinalbildungen zu  $\gamma = (442) \frac{1}{2}$  zu deuten sein.

Die Reihe ist normal.

Über die Form (341) 34, die sehr gut in die Reihe passen würde, vergleiche unter »Berichtigungen und Anmerkungen« Schrauf S. 205.

## 12. Zone p + q = 2.

Formen: 
$$\mu$$
  $W$   $\pi$   $w$   $\varphi$   $h$   $m$  Miller: 204 534 414 432 474 024 440 Goldschmidt  $pq$ : 20  $\frac{5}{4}\frac{3}{4}$  4  $\frac{1}{2}\frac{3}{2}$   $\frac{1}{4}\frac{7}{4}$  02  $\infty$   $\frac{q}{3} = 0$   $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{7}{12}$   $\frac{2}{3}$   $\infty$ 

Die auffallende Form  $\varphi=(174)\frac{1}{4}\frac{7}{4}$  ist nach den Angaben Hintze's (Handb. Min., 2, 4321) von Peters (Wien. Sitzber. 4861, 44, 439) beobachtet worden. Sie findet sich außerdem in Goldschmidt's Index und Winkeltabellen. In der Originalarbeit von Peters werden zwei kleine Pyramiden erwähnt, »die mit den von Schrauf entdeckten  $\sigma$  und  $\tau$  übereinstimmen dürften.«  $\sigma=(172), \ \tau=(474)$ . Die Form scheint demnach, da auch Goldschmidt keine Angaben darüber macht, durch ein Versehen in die Literatur gelangt zu sein.

### 13. Zone p + q = 3.

Formen: 
$$i$$
 v  $x$   $u$   $t$   $N$   $m$  Miller: 034 424 332 244 304 474 470 Goldschmidt  $pq:03$  42  $\frac{3}{2}$  24 30 47  $\infty \infty$   $p-4=$  0  $\frac{1}{2}$  1 2 3  $\infty$ 

Die Reihe ist normal; die neue Form N = (411)41 paßt gut. (Vergl. auch Discussion der Zonen 8 und 14).

## 14. Zone p + q = 5.

Formen: 
$$k$$
  $\lambda$   $\varrho$   $\beta$   $V$   $N$   $O$   $m$  Miller: 051 144 231 321 732 411 501 110 Goldschmidt  $pq$ : 05 14 23 32  $\frac{7}{2}$   $\frac{3}{2}$  41 50  $\infty$   $\frac{p}{2} = 0$   $\frac{1}{2}$  1  $\frac{3}{2}$   $\frac{7}{4}$  2  $\frac{5}{2}$   $\infty$   $\frac{r}{1-r} = 0$  1  $\infty | 0$   $\frac{1}{2}$   $\frac{3}{4}$  1  $\frac{3}{2}$   $\infty$   $0$  1  $\frac{3}{2}$  2 3  $\infty = 2v$ 

Spaltet man die Reihe bei  $\varrho = (234)23$ , was durch das Einschneiden mehrerer wichtiger Zonen motiviert ist, so wird das Zonenstück om mit den neuen Formen  $V = (732)\frac{7}{32}$ , N = (411)41 und O = (501)50 verständlich.

15. Zone p 
$$-\frac{1}{3}q = 1$$
.

Formen: 
$$i$$
  $x$   $w$   $\zeta$   $s$   $W$   $H$   $L$   $I$   $x$   $\varrho$   $o$  Miller:  $0\overline{3}4$   $4\overline{6}3$   $4\overline{3}2$   $233$   $3\overline{3}4$   $404$   $534$   $967$   $433$   $765$   $332$   $233$   $430$  Gschm.  $pq$ :  $0\overline{3}$   $\frac{1}{3}\overline{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{3}{2}$   $\frac{2}{3}4$   $\frac{3\overline{3}}{4}$   $40$   $\frac{5}{3}$   $\frac{3}{4}$   $\frac{9}{4}$   $\frac{6}{7}$   $\frac{4}{3}$   $\frac{7}{5}$   $\frac{6}{5}$   $\frac{3}{2}$   $23$   $\infty$   $3$   $\frac{p}{1-p} = 0$   $\frac{1}{2}$   $1$   $2$   $3$   $\infty | 0$   $\frac{1}{4}$   $\frac{2}{7}$   $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{5}$   $\frac{1}{2}$   $1$   $\infty$   $= p-4$   $0$   $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{5}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{2}{3}$   $1$   $\infty$   $= \frac{v}{1-v}$   $0$   $\frac{1}{2}$   $\frac{2}{3}$   $1$   $2$   $\infty$   $= \frac{v}{1-v}$ 

dieser interessanten Reihe sind 4 neue Formen enthalten,  $W = (534) \frac{5}{5} \frac{3}{h}$ ,  $H = (967) \frac{9}{7} \frac{6}{7}$ ,  $L = (433) \frac{4}{3} 1$  und  $I = (765) \frac{7}{5} \frac{6}{5}$ , deren Symbole auf den ersten Blick auffallend erscheinen mögen. Spalten wir indes bei den wichtigen Knotenpunkten s = (404)40 und  $x = (332)\frac{3}{2}$ , so ergeben sich zwei gut entwickelte Zonenstücke is und so, in deren letzteres unsere neuen Formen sich harmonisch einreihen.

Näheres über die nach der Diskussion sichere Form (233) 31, findet sich in den Berichtigungen und Anmerkungen unter Schrauf, S. 205.

16. Zone 3p — q = 5. ?

Formen: 
$$k$$
  $\sigma$   $v$   $L$   $u$   $\tau$   $o$  Miller:  $0\overline{5}4$   $4\overline{7}2$   $4\overline{2}4$   $433$   $503$   $241$   $344$   $474$   $430$  Goldschmidt  $pq$ :  $0\overline{5}$   $\frac{1}{2}\frac{7}{2}$   $4\overline{2}$   $\frac{4}{3}\overline{4}$   $\frac{5}{3}0$   $24$   $34$   $47$   $\infty 3$   $\frac{p}{1-p}=0$   $1$   $\infty |0$   $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$   $1$   $2$   $3$   $\infty = v-4$ 

Durch Spalten bei  $v=(424)\,42$  paßt auch die seltene, von Schrauf (Wien. Sitzber. 4859, (5) 38, 797) an einem Altenberger Krystall mit sehr kleinen Flächen beobachtete Form  $\tau=(474)\,47$  gut in die Reihe und darf bei der befriedigenden Übereinstimmung von Messung und Rechnung als sicher angesehen werden:

$$(074): (474) = 34^{\circ}48' (34^{\circ}56'.8 \text{ ber.});$$
  
 $(140): (474) = 20^{\circ}50' (20^{\circ}44' \text{ ber.}).$ 

Ihre innere Wahrscheinlichkeit wird außerdem durch Einschneiden mehrerer Zonen in der Position (471) 47 erhöht.

Die von Schrauf in der »Revision der vorhandenen Beobachtungen« ohne weitere Angaben erwähnte Form (341) 34 bedarf der Bestätigung (vgl. Schrauf, S. 205).

### 17. Zone 5p + q = 3.

Formen: 
$$i$$
  $\varphi$   $\xi$   $\gamma$   $\zeta$   $v$   $o$  Miller: 034 474 443 442 3 $\overline{3}$ 4 4 $\overline{2}$ 4 4 $\overline{3}$ 0 Goldschmidt  $pq$ : 03  $\frac{1}{4}$ 74  $\frac{1}{3}$ 3  $\frac{1}{4}$ 2  $\frac{3}{4}$ 3  $\overline{4}$ 4  $\overline{4}$ 5  $\infty$ 3  $2p = 0$   $\frac{1}{5}$ 2  $\frac{2}{5}$ 1  $\frac{3}{5}$ 2  $\infty$ 

Die Form  $\varphi=(474)\frac{1}{4}\frac{7}{4}$ , die bei der Diskussion der Zone 12, S. 188 auffallend erschien, paßt hier gut in die Reihe. Da sie aber mit Sicherheit niemals beobachtet worden ist (vgl. S. 188 und 206 [Hintze]), wollen wir sie nicht in das Verzeichnis der sicheren Formen aufnehmen.

## 18. Zone 3p - q = 1.

Die neuen Formen  $W = (534)\frac{5}{4}\frac{3}{4}$  und  $V = (732)\frac{7}{2}\frac{3}{2}$  gliedern sich auch in diese Reihe harmonisch ein. Vgl. die Diskussion dieser Formen in den Zonen 12, 14, 15, S. 188, 189.

# 19. Zone q - 3p = 1.

 $\Phi = (3.10.4)\,3.10$  wurde von Bauer und Brauns (N. Jahrb. Min. 1889 [I] 2, 3) an einem Krystall von Altenberg gemessen. Sie bemerken zu

der Form:  $\varphi = 10 P_{30}^{10} (3.10.1)$  ist rauh, groß, nur an einem Krystall beobachtet und liegt, außer in der Zone [304.040], in den am Krystall nicht ausgebildeten Zonen [110.071] und [001, 3.10.1]. \alpha stumpft die Kante t/b ab und der Winkel  $c: \varphi = 100050'$  (10103.7').«

Die Form liegt ferner noch in der schwach entwickelten Zone ha, die wir im folgenden diskutieren wollen.

 $\varphi = (174)\frac{1}{4}\frac{7}{4}$  ist unsicher (vergl. auch Zone 12 und 17, S. 188 und 190.)

## 20. Zone $2p - \frac{1}{2}q = 1$ .

Formen: 
$$h$$
 9 v  $\phi$  ? Miller:  $0\overline{2}4$   $102$   $124$   $3.40.4$   $140$  Goldschmidt  $pq$ :  $0\overline{2}$   $\frac{1}{2}0$   $12$   $3.40$   $\infty$ 4  $p=0$   $\frac{1}{2}$   $1$   $3$   $\infty$ 

 $\Phi = (3.10.1) 3.10$  paßt in beide Zonen. In anbetracht des Umstandes, daß die Position dieser schwachen Form durch das Einschneiden mehrerer Zonen gegeben ist, darf Ø als sicher gelten.

Über die unsichere Form (440) ∞4 vergl. das bei der Diskussion der Zone 2, S. 183 gesagte.

### 21. Zone $\frac{1}{3}p - \frac{1}{3}q = 1$ .

д - 0 -		*		*		5
Formen:	i	L	μ	Q	y	p
Miller:	034	$4\overline{3}3$	201	632	434	230
Goldschmidt pq:	. 03	47	20	$3\frac{3}{2}$	43	$\infty_2^3$
p-1=	= 0 .	1 3	1	2	3	$\infty$

Die beiden neuen Formen L und Q passen gut in die Reihe.

Über die Diskussion der Form  $L = (433) \frac{4}{3}1$  vergl. auch Zone 8, S. 187, 15 und 16, S. 189.

 $Q = (632) 3\frac{3}{2}$  wurde an Krystall XVI mit 4 schönen Einzelflächen beobachtet. Messung und Rechnung stimmen befriedigend (vergl. S. 173).

### Statistische Übersicht der Combinationen.

In den folgenden Tabellen geben wir eine Statistik der in der Literatur vorhandenen Combinationen des Kieselzinkerzes, um auf Grundlage derselben eine Rangordnung in bezug auf die relative Häufigkeit der einzelnen Formen aufzustellen.

Bei dem Versuche einer Zusammenstellung aller bekannt gewordenen Combinationen einer Krystallart kann es in manchen Fällen zweifelhaft erscheinen, was als sichere, was als unsichere Combination anzusehen sei 1).

Wo eine Combination — die Gesamtheit der Formen eines Krystalls — ausdrücklich als solche bezeichnet wird, darf sie ohne weiteres als sicher gelten. Im allgemeinen gilt das auch von den Krystallbildern. Mitunter findet man aber solche Figuren, in die manche Flächen aus irgend welchen Gründen nicht eingezeichnet sind. In anderen Fällen sind mehrere Krystalle, oder auch alle von einem Fundort oder von einem Mineral überhaupt bekannte Formen in einer Figur vereinigt.

Ferner finden wir bei der Beschreibung von Krystallen mancher Fundorte nicht die Combinationen der einzelnen Krystalle erwähnt, sondern statt dessen werden nur sämtliche beobachtete Formen angegeben. Hier muß man sich auf die Angabe der Gesamtcombination des betreffenden Fundortes beschränken.

In Tabelle I sind die sicheren Combinationen enthalten, in Tabelle II Combinationen ohne Bezeichnung des Fundortes und Gesamtformenangaben, die wir allgemein als unsichere Combinationen bezeichnen wollen.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist es für die Aufstellung einer Rangordnung nach Häufigkeit der Formen nicht von Belang, ob wir nur die sicheren Combinationen allein, oder auch die unsicheren berücksichtigen.

Hinsichtlich der Buchstaben folgen wir, soweit das angängig, den von Goldschmidt im Index der Krystallformen der Mineralien (1888, 2, 227—229) und in den krystallographischen Winkeltabellen (1897; 197, 198) benutzten.

Die Buchstaben der unsicheren Formen befinden sich in eckigen Klammern.

Die von uns gefundenen neuen Formen sind durch \* bezeichnet, die in Goldschmidt's Index und Winkeltabellen nicht vorhandenen sicheren Formen durch O.

Die runden Klammern bedeuten, daß die betreffenden Formen nicht selber ausgebildet, sondern durch Vicinalen vertreten sind.

<sup>1)</sup> Görgey und Goldschmidt (Zeitschr. Kryst. 1911, 48, 641).

I. Sichere Combinationen.

			Deutschland.			
Nr.	Combination	Fundort	Autor	Jahr	Bemerkungen	
-	a m t	Altenberg	Haüy	1822	Traité Min. ed. 2, 4, 178; Taf. 113, Fig.	
64	a m e	*	^	*	11.00 a a a a a a a	
ಣ	m	A	Mohs	1824	Grundr. Min. 2, 126	
4	$\alpha m e$		^	*	A .	
30	amest	*	*	^	* A	
9	cameistv1)	*	, «	*	» » » ; Taf. 3, Fig. 37	
	cameist	*	Lévy	1837	Coll. Heuland, 3, 220; Taf. 73, Fig. 6	
90	camv	*	*	1843	Ann. Min. (4), 4, 311; Taf. 18, Fig. 8	
6	camtv	*	*	٨	<b>6 A A A A A A A A</b>	
10	cameistv	*	*	*	» » » » 512; » » 10	
-	cabmeisty	*	*	*		
94	cabmeistv	*	Riess u. Rose	*	Pogg. Ann. 59, 364; Taf. 4, Fig. 1a, 1b	
60	cabmeistrhu	A	*	*	» » » » 2a, 2b	
14	cabmqeistyy	*	*	A	a sa, sb	
30	96	*	*	*	* * * * * * *	
94	$\alpha metv(Zw)$	*	*	*	* * * 365° * *	
	ameis	*	Grailich u. Lang	1857	Sitzber. Ak. Wiss. Wien 27, 42; Taf. 3, Fig. 9	
00	a b m n [?	*	Hessenberg	1858	Senckenb. Abh. 2, 261; Taf. 14, Fig. 13	
5	a to	A	Schrauf	1859	Sitzber, Ak. Wiss. Wien 38, 809; Taf. 1, Fig. 2	
0.6	a a	*	*	*	co	
6	$\alpha m r$	A	*	A	* * * * * * * * *	
. 63	amitv	*	A	*	20 0	
		adon Tohe	" " " to a Tohellon and "hereal im Text identisch mit v.	rt iden	tisch mit v	

1) v ist in den Tabellen und überall im Text identisch mit v.

-			Deutschland.									
Nr.	Combination	Fundort	Autor	Jahr			Bemerkungen	rkung	ne			
29	caitu	Altenberg	Schrauf	4859	Sitzber, Ak. Wiss. Wien	.k. Wis	s. Wier	800	810;	Taf.	4, Fi	Fig. 6
284	$\alpha i t v$	A		*	*	*	*	^	A	Α.	*	7
80 50	caeistvu	*	*	*	*	*	*	*	*	А	<u>^</u>	00
26	camogettv.	*	*	*	*	*	A	А	*	A	67	6 .
27	amesv	*	*	*	*	A	*	*	*	^	^	, 10
67	2	A	*	*	*	*	A	*	A	^	^	-
29	$\alpha i t v$	A	*	*	A	A	^	A	811;	. ^	^	× 4.0
3.0	ahtv	*	*	*	A	A	*	*	*	^	^	* <del>/</del> 33
3.4	ameitu	A	*	*	A	*	a	^	٨	^	, A	» 14
67	ameistv	*	*	*	*	*	*	A	^	^	A	× 45
33	camoeitv	*	*	*	A	*	*	*	*	A	es ,	91 «
34	cameistex	*	*	٨	A	*	*	*	*	^	*	> 47
300		*	A	۸	*	*	A	A	*	A	^	\$ 18
36	cabmehty	*	^ -	A	*	A	A	A	A	^	A	% 4 9
37	cabmehirstz y	*	*		*	^	*	A	812;	А	R	> 20
30	cab mehiklrst vy	*	*	A	*	<u>*</u>	^	*	A	^	4,	, 22
39	cabmitzy	^	*	*	*	*	A	^	*	^	A	× 22
40	cab m noehrstx y x y	A	*	*	A	A	A	A	*	A	*	» 23
41	cam defglsty	A	*	*	*	A	*	A	^	A	20	» 24
42	cameflstwyy	*	*	*	*	*	A	^	*	*	A	, 25
43	camehklstoryr	*	^	*	٨	*	A	A	813;	A	^	» 2e
44	cameistv =	*	Des Cloizeaux	1862	Manuel Min. 1, 119;	Min. 1	, 119;	2, Ta	Taf. 12, Fig. 68	31g.	00	
45	amet	4	^	*	yΑ	*	*	*	*	*	69	
										ı		

$the me is t v \lambda n$ $the me is t \lambda n$ $the me is \lambda n$ $the me is t \lambda n$ $the me is t \lambda n$ $the me is \lambda n$ $the me$	<u>:</u>	Combination	Fundort	Autor	Jahr	Bemerkungen
a m, e t v (Zwilling nach e)       "       Seligmann       1877         a m e i s t v       "       Seligmann       1877         a m e i s t v       "       Cesàro       1886         a m e s t v       "       Schulze       "         a m e s t v       "       Schulze       "         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       Altenberg (Moresnet)       Buttgenbach       1876         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       Altenberg (Moresnet)       Goldschm u. Schroeder       1911         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       Kreuth, Oberbaiern       Groth       1888         m i t t       "       "       "         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       "       "       "         a m e s t v       "       "       "         a m e v       "       "       "         a m e v		b m e i s	Altenberg		1862	119; 2, Taf. 12, Fig.
ameistv"Seligmann1877 $am xistv$ "" $ab mqei[x]stv$ "Schulze" $ab mqei[x]stv$ "Schulze" $ab mqei[x]stv$ "Schulze" $ab metv$ """ $ab metv$ Altenberg (Moresnet)Buttgenbach1897 $ab metv$ Altenberg (Moresnet)Goldschm. u. Schroeder1914 $ab metv$ """ $ab metv$ ""<		ametr (Z	*	*	A	^ *
$a m \circ q \circ eh i \cdot \vartheta s t v u y$ $a m \circ i \cdot s t v$ $a b m q e i [\chi] s t \gamma \zeta [\cdot]^1$ $a b m e t v$ $a b m e t v$ $a b m e t v$ $a m e s t v$ $a m s t$ $b s t m s t$ $b s t m s t$ $c m v s t$ $c m v s t$ $d m		ameist	*	Seligmann	1877	342;
$am zistv$ $ab mqei[X]sty \zeta[.]1)$ $ab met v$ $ab me v$ $ab met v$ $ab me v$ $ab$		amod dehisst	٨	*	*	× 3443; ×
$ab\ meis\ pt \ (x]\ st\ y\ \zeta[\cdot]1)$ $ab\ meis\ tv$ $ab\ meis\ tv$ $ab\ meis\ tv$ $am\ est\ v$		amzisto	æ. *	Cesàro	1886	Bull, soc. franç, min. 9, 242
a m est v $a b m et v$ $a b m et v$ $a b m ev s t v$ $a m est v$ $a m s t$ $a m s t$ $a m s t$ $a m v t t$ $b m v t t t$ $a m v t t$ $a m v t t$ $b m v t t t$ $c m v t t$ $a m v t t$ $c m v t t$		a b m a e i	*	Schulze	*	Mitt. natw. Ver. NVorpommern u. Rügen 18, 60
$ab \begin{tabular}{ll} $ab \$		amestv	*.	Bauer u. Brauns	1889	N. Jahrb. Min. 1, 4; Fig. 1
$ab\ m \stackrel{e}{\circ} s \stackrel{f}{\circ} v \stackrel{g}{\circ} u \stackrel{g}{\circ} $		abmet	P	*	A	» °°°°° »
amistu"" $amistu$ "" $amestv$ Altenberg (Moresnet)Buttgenbach1897 $amfeirstv$ Altenberg (Moresnet)Goldschm. u. Schroeder1914 $amfeirstv$ Altenberg (Goldschm. u. Schroeder1876 $amfestv$ Kreuth, OberbaiernGroth1876 $amst$ Kreuth, OberbaiernGroth1878 $amst$ """ $amst$ """ $amit$ """ $amit$ """ $amit$ """ $amist$ " <t< td=""><td></td><td>a home evst</td><td>- 🔉</td><td>. *</td><td>A</td><td>*</td></t<>		a home evst	- 🔉	. *	A	*
$amester_{i}$ "" $amester_{i}$ Altenberg (Moresnet)Buttgenbach1897 $amester_{i}$ Altenberg (Moresnet)Goldschm.u. Schroeder1914 $amester_{i}$ Kreuth, OberbaiernGroth1876 $amst$ OberschlesienTraube1888 $mittrale$ "" $amev$ "" $amev$ "" $amittrale$ RadzionkauAlthans1894 $amst$ ScharleyRiess u. Rose1894		amistu	*	*	^	*
ameviserAltenberg (Moresnet)Buttgenbach1897 $amfeistvu$ AltenbergGoldschm. u. Schroeder1914 $amestvu$ Kreuth, OberbaiernGroth1876 $mittu$ "" $amst$ "" $amev$ "" $amvivet$ "" $abmevivet$ "" $abmevivet$ "" $abmevivet$ "* $amvivet$ "* $abmevivet$ Riess u. Rose1894 $amvivet$ ** $abmevivet$ **AlthansAlthans1894		amestv	*	*	*	*
$amqeirsty \xiv$ AltenbergGoldschm. u. Schroeder1914 $amestv$ Kreuth, OberbaiernGroth1876 $mestv$ Kreuth, OberbaiernGroth1878 $amst$ OberschlesienTraube1888 $amitv$ *** $amitv$ *** $amev$ *** $amist$ *** <t< td=""><td></td><td>ameist</td><td>Altenberg (Moresnet)</td><td>Buttgenbach</td><td>1897</td><td></td></t<>		ameist	Altenberg (Moresnet)	Buttgenbach	1897	
amestvBadenweilerLeonhard1876 $mestv$ Kreuth, OberbaiernGroth1878 $amst$ OberschlesienTraube1888 $mitv$ "" $amitv$ "" $amev$ "" $amist$ RadzionkauAlthans1894 $ams$ ScharleyRiess u. Rose1843		amaeirsty		Goldschm. u. Schroeder	1914	Zeitschr. Krist. 49, 136; Taf. 2, Fig. 4a, 4b
$m \in s \ t v$ Kreuth, OberbaiernGroth4878 $a m s t$ OberschlesienTraube4888 $m i t \frac{v}{t}$ ** $a m i t \frac{v}{t}$ ** $a m i s t$ *Althans4894 $a b m e i s \mu t [-]^2 v$ ** $a b m e i s \mu t [-]^2 v$ ** $a m s$ ** <td></td> <td>amestv</td> <td>Badenweiler</td> <td>Leonhard</td> <td>1876</td> <td>Min. Badens, 49</td>		amestv	Badenweiler	Leonhard	1876	Min. Badens, 49
$amst$ Oberschlesien Traube 1888 $mit \frac{v}{v}$ $amev$ $amev$ Radzionkau Althans 1891 $abmeishu(12)v$ Scharley Riess u. Rose 1843 $ams$		mesto	Kreuth, Oberbaiern	Groth	4878	Straßburg. Samml. 220
$m \ i \ t \ v = v = v = v = v = v = v = v = v = v$		a m s t	Oberschlesien	Traube	90	Min. Schlesiens, 120
a $mev$ and $vev$ and $ve$		m i t	*	*	*	*
a $m$ $i$ $s$ $t$ $t$ $[\cdot]^2$ $v$		0. 111. 6.	*	^		a.
a b m e i s $\mu t \lfloor \cdot \rfloor^2 \rfloor v$		a.m.is	Radzionkau	Althans	1891	Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 12, 65, Fig. 2
ams Scharley Riess u. Rose 1843		abmeis	*	Traube	1894	Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 46, 65, 66
Althans		am s	Scharley .	Riess u. Rose	1843	Pogg. Ann. 59, 366; Taf. 4, Fig. 8
* *		me	*	Althans	1894	Jahrb. geol. Landesanst. 12, 65, Fig. 4

Deutschland.

 $\cdot = (992) \ 0 \ \frac{9}{2};$  der Krystall von Schulze (Comb. Nr. 51) wurde später von Schroeder u. Goldschmidt nochmals gemessen (Comb. Nr. 58).

2) -= (704) 70.

				-	
		Österr	Österreich-Ungarn.		
Nr.	Combination	Fundort	Autor	Jahr	Bemerkungen
89	a mest	Bleiberg, Kärnten	Lévy	1837	Collect. Heuland, 3, 219; Taf. 73, Fig. 4
69	ameist	Α Α	*	*	8 220; 8 8 5
7.0	28	*	Riess u. Rose	1843	Pogg. Ann. 59, 366; Taf. 4, Fig. 9
7.4	$\alpha m \stackrel{\pm}{e} s t v$	٨	Groth	1878	Straßburg, Samml. 220
72	ame -	Obir,	Brunlechner	1884	Minerale Kärtens, 53
73	a m e	Petzen, *	*	*	A
7.4	a me is	Raibl, »	Lévy	1837	Coll. Heuland, 3, 219; Taf. 73, Fig. 3
7.5	a m e	Kratzdorf, Mähren	Kolenati	1854	Minerale Mährens, 60
76	e a m s t	Moravicza	Zimányi	1894	Földtani Közlöny, 24, 403; Taf. 6, Fig. 8
77	c a mest	*	*	*	6 * * * * *
78	camst	Rézbánya	Riess u. Rose	1843	Pogg. Ann. 59, 367; Taf. 4, Fig. 6a
79	$c \alpha m d e s t u$	*	*	A	Q9 « « « « « «
0.80	ameistyvuor		Peters	1861	Sitzber. Ak. Wiss. Wien, 44, 140.
			Rußland.		
8	a m s	Nertschinsk	Lévy	1837	Collect. Heuland, 3, 249; Taf. 73, Fig. 2
90	a met v	A	Riess u. Rose	1843	Pogg. Ann. 59, 367; Taf. 4, Fig. 7
90	camehit	*	*	A	* * * * * * * TD
		Italien und	und Spanien.		1
84	ca meis Xt	Gorno, Italien	Artini	1896	Atti Soc. Ital. sci. nat. 35, 3; Fig. 1
50	cabms	Rosas nel Sulcis, Sardin.	Riva	1899	Rendic, Istit. Lomb. (2), 32, 353
98	amst	Camisolo, Sassinatal	Artini	1903	Atti Soc. Ital. sci. nat. 42, 404
87	eamst	A .	*	A	* * * * * *
90	ametv	Santander, Spanien	Groth	1878	Straßb. Samml. 220
89	a.m.e.s.t	Minas de Reocin, Santander	Hintze	1897	Handb. Min. 2, 4323 (Samml. Venator)

Großbritannien.	Autor Jahr Bemerkungen	hire Greg u. Lettsom 1858 Man. Min., 428	* * * *	Thomson (Trechmann) 1884 Min. Mag. 5, 332	Russel 1907 » » 14, 351	Afrika.	Molengraff 4893 Zeitschr. Krist. 22, 454	desia) Spencer 4908 Min. Mag. 15, 34		* * *	Billows   1908 Riv. Min. Crist. Ital. 34, 16; Taf., Fig.	CC	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	A A A A A		" Laft, Fig. 5a	BCC :	BOO :		A A A A A	* * * * * *	Taf, Fig. 3a	84	48
Gı	Fundort	Rutland mine Derbyshire	Leadhills	Wanlockhead	Tipperary		Marico-Distrikt	Broken Hill mines (Rhodesia)	*	*	Ghergur, Algerien	A	*	A	*	*	A	*	A	A	*	,	A	[5] [u] e i s [o] t [t <sub>1</sub> ]
	Nr.   Combination	90 ameist	04 04 33.8	0, 10,	cam		10 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	amht	96 a m s	97 cams	8	99 $\alpha m [\nu_1] es [\sigma] t$	a   a   a   a   b   a   a   a   a   a	$   \alpha [\varrho] [\epsilon_2] [\sigma] [\tau_3]$	$ \alpha m[\epsilon_1]st$	$ a  \alpha m est[t_4]$	$ a  amest[r_2]$	105 amest	106 am [e3] st	$ \alpha m[\nu_1][\nu_2]eist$	Ö	8	a mei	$\alpha b m [\nu_1] [\varrho]$

	-	Ame	Amerika (U.S.A.).		
Nr.	Cembination	Fundort	Autor	Jahr	Bemerkungen
112	cabmtv	Bethlehem, Pennsylv.	Groth	1878	Straßburg. Samml. 220, Taf. 6, Fig. 68
4	abmist	Clear Creek Co., Colorado	Pratt	1894	Amer. Journ. Sci. (3) 48, 214
114	ameist	Sterling Hill, N. Jersey	^	٨	* * * 213
1 1 5	cam	Galena Joplin	Rogers	1904	Univ. Geol. Survey. Kansas, 8
116	amit	*	A	A	*
117	camit	e e	*	*	A
118	ameitu	A		*	A A
119	27	*	*	*	A
120	amest	A	¢.	*	*
121	cameist	*	A	*	A .
122	ams	Leadville, Colorado	Farrington u. Tillotson   1908	1908	Field Col. Mus. Geol. Surv. Ser. 129, 8, 139
123	a m s t	*	*	A	* * * * * Fig.1
124	camest	Organ Mts., Donna Anna	Ford u, Ward	1909	Amer. Journ. Sci. (4), 28, 185, Fig. 1
125	camei[j]stv	Co., N. Mexico	. *	*	6N A A A A A
			Mexico.		
126	a moeisth u	Santa Eulalia, Chihuahua	Ungemach	1910	Bull. Soc. franç. min. 33, 406, Fig. 23
127	cab mestvu	A A	*	*	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
128	a meist	Chihuahua	Pogue	1911	Proc. Unit. Stat. Nat. Mus. 39, 574; Taf. 63, Fig. 1
129	a meist v	*	*	A	67
130	ameist	*	*	A	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A
131	c a b m e r s t	El Potosi Mine, SantaEulalia	Seebach u. Paul	4942	Zeitschr. Kryst., 51, S. 135
132	$[cabm\overset{*}{U}e(r)[\Gamma\mathcal{A}]st(\gamma)[A\Xi]$	* * *	*	^	, , ,

									1		Dom	Domontanagon	000	
Nr.	Combination			Fundort	دد		Autor	or	Janr		Den	na la	13211	
233	cahmeirstyu	EI P	El Potosi Mine,		Santa Eulalia	ulalia	Seebach	Seebach u. Paul	1918	1912 Ztschr.Kryst.,51,S.156-164	hr.Kry	st.,51	,5.156	-464
7	a. h.m.e.r.s.	*	A	A	Ŕ	*	A	*	*	A	*		*	
- 30	a. h m. e. r. s. i	^	^	*	*	A	*	*	A	*	*	*	*	
9 6	a.m. Ke	*	*	*	A	A	â .	*	*	*	× .	*	A	
2 6	abmestr	*	*	*	*	A	*	A	*		*	A	Ŕ	
9 6	>	*	æ	^	*	*	*	*	*		^	^	A	
	**************************************	*	A	^	*		*	^	*		^	A	~	
	$cambe(r)   \Gamma   st   A   (y) [ \Xi ] k$	*	*	*	A	*	*	*	A		A	Α	*	
	$cam \overset{*}{v} e(r)[\chi A] st[A](y)[\Xi] x u$	A	*	*	^	*	*	A	*		A	A	*	
	cam	A	*	Α	A	A	*	*	*		A	À	^	
	$cabmer[\chi]st[A](\gamma)[\Xi]xu$	*	*	*	A	8	*	*	*		^	*		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •
444	8	A	A		A	*	*	8	*		A	*		6
7,4	8	*	A	^	*	*	*	A	*		A	*		£
146	$\alpha mets$	A	A	*	*	Ŕ	*	*	A		6	A		٩
47	0	A	A	A	A	*	*	*	*		À	^		^
48	cabmerstyxu	^		*	*	£	*	*	*		*	A		R
64	camerstyu	*	A	A	*	¢.	*	A	^			<b>*</b>		<
50	cabmestu	*	^	<u>^</u>	*	A	*	*	~		<b>*</b>	<b>^</b>	*	A
20	cabmestu	*	¢	Α	A	*	*	*			A	*	*	*
67	camestu	*	A	*	A	A	6	*			A	A	A	e
್ಟ್	$  cam \overset{*}{K} e(r) s t \gamma u \overset{*}{N} y$		*	٨	*	· : *	Α .	*			* :	* :	A! i	e s
2	(N) 00 X 000 X 0	^	^	A	<b>^</b>	^	A	*	_	*	R	,		

II. Unsichere und Gesamtcombinationen.

Nr.	Combination	Fundort	Autor	Jahr	Bemerkungen
=	a m e t	0.	Phillips	1823	Element, Introd. Min., 354
	cabmogehikirstsynvxup By	Altenberg	Dauber	4854	Pogg. Ann. 92, 245-250
നാ	5.	*	Bauer u. Brauns	1889	N. Jahrb. Min. (I), 4, 2
4	cast	Groß-Pöhla i. Sachsen	Schalch	1886	N. Jahrb. Min. BBd. 4, 487, 488
	cam	Joachimstal	Vogl	1856	Gangverhältn. u. Mineralreicht, Joachims-
					tals (Zepharovich 1, 209)
9	amest	Raibl, Kärnten	Hessenberg	80 30 80	Senckenb. Abh. 2, 258
	amest	Bleiberg, Kärnten	Brunlechner	4893	Jahrb.nathist.Land-Mus.Kärnt., Heft 22, 190
00	ames	Laurium	Kaiser	1900	Centralbl. Min., 98
6	$camehist \underline{v}$	Nertschinsk	Riess u. Rose	1843	
0	cameistv	Grube Targyl	Jereméjew	1894	Verh. russ. min. Ges. (2), 28, 539
	a m ist	Gr. Pervoblagodatny, Ural	Revutzky	1903	Bull. Soc. Imp. Natural. Moscon. 4, 435
67	cabmeirstu.	Taininskij Grube	Samojloff	1903	Verh. russ. min. Ges. 40, 26
က	cameist	Kadainskij Grube	*	*	00 67 · « « « «
4	cam Yest	Syrianowskysche Grube	Pilipenko	1906	Nachr. d. Tomsk. Univ., 3
30	camst	Grube Herkules	Revutzky	9061	Bull. Soc. Imp. Natural. Moscou, 243-245
9	$ca(Z^{1}) meist$	Olkusz, Gouv. Kielce	, A	*	* * * * * *
	a meist	Nebida, Sardinien	Riva	1897	Atti Accad. Lincei 6 (1), 427
				4898	Riv. Min. e Crist. Padova 18, 54
	cameist	Casa delle Miniere	Artini	1900	Rendic, R. Istit. Lomb. Sci. Lett. 33, 4477
				1901	Riv. Min. e Crist. Padova 26, 58
	a m s	G-a	Heddle	4904	Mineralogy of Scotland, 2, 73; Taf. 72, Fig. 4
	amt	Wanlockhead, Bay mine	*	*	
	$\alpha m s \mu t$	*	*	*	* * *
	abmoestu	Cosihuiriachic, Mexico	Ungemach	4940	Bull. Soc. Franc. Min. 33, (Nr. 8', 407

1) Die Form ist bei Revutzky mit? versehen.

Relative Häufigkeit der sicheren Formen.

Buchstabe	Miller	Goldschmidt	Zahl Beob		Pro	zente	Buchstabe	Miller	Goldschmidt		der acht.	Pro	cente
Bu	Mi	Gol	[1)	112)	1	I+II	Bu	Mi	Gol	I	II	I	I + II
a	010	000	153	22	400	100	n	120	002	2		1	4
m	410	$\infty$	144	24	94	94	f	032	0.3	2		4	4
t	304	30	134	19	88	87	g	053	05/3	2		4	4
S	404	4.0	112	19	73	75	ν	105	$\frac{1}{5}0$	2		4	4
e	044	04	444	4.5	73	72	σ	172	$\frac{1}{2} \frac{7}{2}$	2		4	- 4
C	001	0	93	12	61	60	$V^*$	732	7 3 .	2		4	-1
v	121	12	68	4	45	4.1	$N^*$	444	4.4	2	-	4	1
i	034	03	56	4.0	37	38	τ	474	47	2		4	1
b	100	$\infty$ 0	33	4	22	24	×	043	04/3	-1	4	4 -	4
u	211	21	34	4	20	20	μ	201	20	1	4	4 -	4
r	103	30	22	3	14	4.4	5	334	3/4	1	4	4 -	1
1 2	112	$\frac{1}{2}$ .	17	2	14	11	β	321	32	-1	4	4 -	4
y	434	43	4.4	2	7	7	Y	450	∞ 5	-	-1		
x	332	$\frac{3}{2}$	10	-1	7	6	Э	102	1/2 0	-1	-		
h	021	02	9	2	6	6	X	503	$\frac{5}{3}$ 0	4			
l	071	07	7	-1	5	5	T	502	$\frac{5}{2}0$	-1			
0	130	<b>∞</b> 3	6	2	4	5	0*	504	50	-1			
q	150	<b>∞</b> 5	5	-1	3	3	ξ	143	1 4 3	-	4	1	
k	054	05	4	2	3	3	w	132	1 3 2	-1	-		ŀ
$L^*$	433	41	5		3	3	$\pi$	444	-4		4		
Q	231	23	4	-1	3	3	$W^*$	534	5 3	-1			
$U^*$	014	01/4	4	_	3	2	$H^*$	967	9 6 7 7	4			
$K^*$	015	01/5	3		2	2	$I^*$	765	7 6 5 5	4			
d	012	$0\frac{1}{2}$	3		2	2	Q*	632	$3\frac{3}{2}$	-1	-		
%	163	1/32	3		2	2	Φ	3.40.4	3.10	1			
λ	141	4.4	3	-	2	2							

In der vorstehenden Tabelle haben wir aus den sämtlichen beobachteten Combinationen die Häufigkeitszahlen der einzelnen Formen im Sinne ihrer Abnahme zusammengestellt und diese in Procentualzahlen, bezogen auf die Anzahl der Combinationen (453, 475) ausgedrückt.

Wir erhalten auf diese Weise eine Rangordnung für die relative Häufigkeit der einzelnen Formen, und es zeigt sich, daß die Rangordnung dieselbe bleibt, gleichviel, ob wir sie aus den sicheren Combinationen allein, oder auch aus den unsicheren bezw. Gesamtcombinationen ermitteln.

Abgesehen von den sehr seltenen Formen, die weniger als viermal beobachtet wurden, könnte man die übrigen häufigsten Formen, wie das von R. Görgey und V. Goldschmidt<sup>3</sup>) für den Datolith geschehen ist,

<sup>1)</sup> Aus den sicheren Combinationen.

<sup>2)</sup> Aus den unsicheren und Gesamtcombinationen.

<sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 1911, 48, 653.

in vier Gruppen einteilen: I. sehr wichtige bis  $60^{\circ}_{0}$ ), II. häufige (bis  $20^{\circ}_{0}$ ), III. weniger häufige (bis  $40^{\circ}_{0}$  resp.  $7^{\circ}_{0}$ ) und IV. seltene (bis  $3^{\circ}_{0}$ ).

I. Sehr wichtige Formen:

II. Häufige Formen:

III. Weniger häufige Formen:

IV. Seltene Formen:

#### Winkeltabelle

der in den krystallographischen Winkeltabellen von V. Goldschmidt nicht enthaltenen sicheren Formen.

Nr.	Buchstaben	Symbol	Miller	φ	ę	ξο	$\eta_{o}$	245	27	x (Prismen) $(x:y)$	y	$d = \operatorname{tg} \varrho$
. 4	Y	005	450	450361	900001	900001	900001	45036'	440241	1.0210	00	00
2	$K^*$		015	0 0 0	5 28	0 00	5 28	0 00	5 28	0	0.0956	0.0956
3	$U^*$	04	014	»	6 49	»	6 49	»	6 49	>	0.1195	0.4195
1												
4	X	50	503	90 00	45 28	45 28	0 00	45 28	0 00	1.0163	0	1.0163
5	$\mid T \mid$	$\frac{5}{2}$ 0	502	>>	56 44	56 44	>	56 44	>>	1.5245	>>	1.5245
6	0*	50	501	»	74 54	74 54	>>	74 51	>	3.0490	»	3.0490
				1								
7	$ W^* $	$\frac{5}{4} \frac{3}{4}$	534	64 49	40 06	37 19	19 43	35 40	15 54	0.7623	0.3584	0.8423
8	$H^*$	9 6	967	62 25	44 30	38 06	22 16	35 58	17 52	0.7840	0.4095	0.8845
9	$L^*$	41	433	59 34	43 19	39 07	25 32	36 16	20 20	0.8131	0.4778	0.9434
10	<i>I</i> *	7 6	765	56 07	45 48	40 29	29 50	36 34	23 34	0.8537	0.5734	1.0284
4.4	$Q^*$	$3\frac{3}{2}$	632	68 36.	63 02	61 20	35 38	56 05	18 58	1.8294	0.7467	1.9648
12	$V^*$	$\frac{7}{2}\frac{3}{2}$	732	71 26	66 03	64 54	»	60 02	16 55	2.1342	»	2.2514
13	$ N^* $	44	444	78 55	68 05	67 42	25 32	65 84	10 16	2.4392	0.4778	2.4835

## Anmerkung zu den Projectionsbildern.

In die Projectionsbilder sind die Punkte für die Vicinalform  $\Theta = (5.0.42)_{15}^{3}0$ , die in der Zone c: s = (001)0: (101)40 zwischen den Formen  $\chi = (205)\frac{2}{5}0$  und  $\Gamma = (307)\frac{3}{7}0$  liegen würden, aus Gründen der Deutlichkeit nicht eingetragen, sondern nur die Indices der Form angeschrieben worden.

### Berichtigungen und Anmerkungen.

- Mohs. Grundr. Min. 1824, 2, S. 125, Z. 5 v. u. lies:  $4:\sqrt{3}:\sqrt{1.0625}$  statt  $4:\sqrt{1.0625}:\sqrt{3}$ .
- Lévy. Coll. Heuland 1837, 3, S. 218, Z. 12 v. o. lies: 14 et 5 statt 4 et 5.

  » » » » S. 219 u. 220, Fig. 3, 4, 6 lies: pl. LXXIII
  statt pl. LXXII.
  - » Coll. Heuland 1837, Atlas, Pl. LXXIII, Fig. 4, 5, 6 lies:  $a^{\frac{1}{3}}$  statt  $a^{\frac{1}{2}}$ 1).
  - » Ann. Min. 4843 (4), 4, Pl. XVIII, Fig. 8 lies: e<sub>3</sub> statt e<sup>3</sup>.
  - » » » » » » » » Fig. 11 lies: (links oben)  $e_3$  statt  $e^3$ ; die Fläche ohne Buchstaben (rechts oben) ist nach dem Text  $e^1$  = (031).
  - » (l. c.), S. 512, Z. 15 v. o. lies:  $a^{\frac{1}{3}}$  statt  $a^{\frac{1}{2}}$ ,  $e_3$  statt  $e^3$ .
- Dufrénoy. Traité Min. 1845, 2, S. 605, Z. 47 v. o. lies: e3 statt e3.
  - » » » » S. 606, Z. 6 v. o. lies:  $e^{\frac{1}{2}}$  statt  $e^{12}$ .
  - » » » Atlas, Pl. 84, Fig. 198<sup>bis</sup> lies:  $e^2$  statt  $e^{\frac{1}{2}}$  und zwar  $e^2$  als der inneren,  $e^1$  der äußeren Fläche angehörend, ferner: z statt r (im Text steht richtig z).
  - Traité Min. 1845, Atlas, Pl. 84, Fig. 199 ist nicht richtig gezeichnet: an Stelle der beiden unbezeichneten Flächen in der Mitte der Makrodomen soll nach dem Text (S. 606, Z. 7 v. o.) die Basis sein.
  - » (I. c.) Atlas, Pl. 85, Fig. 203 und 203<sup>bis</sup> lies:  $a_3$  statt  $a^{\frac{1}{2}}$ , x = (444) statt  $e_4$ , das der unbekannten Form (352) entsprechen würde.
  - » (l. c.) Atlas, Pl. 86, Fig. 204 lies:  $e^{\frac{1}{4}}$  statt  $e^{\frac{1}{3}}$  (vergl. Riess u. Rose Fig. 3), in Fig. 204 bis steht richtig  $e^{\frac{1}{4}}$ ; i (Dufr.) = n (Rose) = (434). Die in Fig. 204 unbezeichnete Fläche der Prismenzone ist  $\frac{1}{5}g$  (Rose) = (450).
  - » (l. c.) Atlas, Pl. 86, Fig. 205 (ob. Individ.) lies:  $e^1$  statt  $a^1$ ;
  - » » » » » (unt. » ) lies:  $a^{\frac{1}{3}}$  statt  $a^{\frac{1}{2}}$ 2).
- Hausmann. Handb. Min. 1847, 1(2), S. 754, Z. 4 v. o. lies: 3fR. statt 5fR. lies: 5fR. statt 6fR.
- Hessenberg. Senckenb. Abh. 1858, 2, S. 261, Z. 8 v. o. lies:  $\frac{1}{3}\overline{P}\infty$  statt  $\frac{1}{3}\overline{P}\infty$ . Vielleicht ist die nie durch Messung constatierte Form  $\frac{1}{3}\overline{P}\infty$  (013) von hier<sup>3</sup>) in die Literatur gekommen.
  - » Senckenb. Abh. 4858, 2, S. 262, Z. 2 v. o.: die als neu angegebene Form  $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$  wurde schon von Dauber (Pogg. Ann. 4854, 92, 246)
- 1) Vergl. auch: Goldschmidt, Index d. Krystallformen, 1888, 2, 230 und Bauer u. Brauns, N. Jahrb. Min. 1889 (I), 8, Fußnote 2.
- 2) Vergl. zu Dufrénoy den Text S. 605-607 und Riess u. Rose (Pogg. Ann. 4843, **59**, 362-368, Taf. IV, Fig. 4-9), deren Figuren von Dufrénoy kopiert sind.
  - 3) Eine andere Möglichkeit gibt Hintze, Handb. Min. 4897, 2, 4348, Fußnote.

beobachtet; der von II. angegebene Winkel  $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ :  $0\bar{P}=462^{0}29$  dürfte ein Druckfehler sein [(403):(004)=468034]<sup>1</sup>).

Schrauf. Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 1859, 38.

S. 792: In der Tabelle sind in der Rubrik » Dauber « die Formen  $\frac{1}{2}f(012)$  und x(141) zu löschen. Sie wurden von Dauber (Pogg. Ann. 1854, 92, 246) ausdrücklich als von ihm nicht beobachtet angeführt; dagegen ist Z. 5 v. u. die Form y(321) zu ergänzen (vergl. Dauber, l. c. S. 247, Fußnote 2).

S. 792, Z. 26 v. u.: z ist zu streichen (von Haüy nicht beobachtet).

» » 24 » » lies: s statt •

» » » » 15 » » M statt m

» » » 10 » »  $e_3$  statt  $e^3$ 

» » » » 9 » »  $EA_{\frac{1}{4}}.DB'_{\frac{1}{4}}$  statt  $EA_{\frac{1}{4}}.DB_{\frac{1}{4}}$ 

» » » 10 » »  $EA_{\frac{1}{2}}.DB_{\frac{1}{2}}$  statt  $EA_{\frac{1}{2}}.DB_{\frac{1}{2}}$ 

» » » 14 » » BB'3 statt  $BB_3$ 

» » 793 » 6 » »  $a_3$  statt  $a_2^1$ 

» » » 8 » »  $x \text{ statt } e^{4/2}$ 

» » » » 9 » »  $e_3$  statt  $e^3$ 

» » » » 24 » »  $e^2$  statt e''

 $\sim$   $\sim$   $\sim$  14  $\sim$   $\sim$  m (110) statt r (110).

» 812 fehlt in der Beschreibung der Krystalle 21 und 22 die Form m=(110), die in beiden Figuren (Taf. IV) gezeichnet ist. Gehören die Projectionspunkte der von Schrauf nicht selber beobachteten, sondern von Dauber (Pogg. Ann. 1854, 92, 246) am antilogen Pol gefundenen Form  $\pi=(111)$  auf die linke Seite des Projectionsbildes.

Ferner sind die Projectionspunkte der Schrauf'schen Form  $\tau$  (744) = (474) nicht richtig aufgetragen³). Nach dem Zonengesetz kann diese Form weder in der Zone 040:304 (= 400:034 Schr.), noch in der Zone 004:420 (= 004:240 Schr.) liegen; ihr Ort ist vielmehr der Schnittpunkt der Zonen 444:420 (= 444:240 Schr.) und 034:440 (= 304:440 Schr.)4). In dem stereographischen Projectionsbilde von Schrauf würde der Projectionspunkt von 474 demnach auf dem Bogenstück 744:440, etwa  $^{1}/_{5}$  dieser Länge vom alten Punkte (744) entfernt, liegen.

<sup>1)</sup> Bauer u. Brauns, N. Jahrb. Min. 1889, (I), 2.

<sup>2)</sup> Vergl. S. 203 unter Dufréno y die Bemerkung zu  $e_4$  ( $e^4$  Dufr. bei Schr.  $=e_4$  Dufr. Traité Min.).

<sup>3)</sup> S. auch Bauer u. Brauns, N. Jahrb. Min. 4889 (I), S. 3.

<sup>4)</sup> Vergi. gnomonisches Projectionsbild Taf. VI.

Schrauf. Sitzber, Akad. Wiss. Wien 4860, 39, S. 946 (Revision d. vorhand. Beobacht.) ist das Axenverhältnis a:b:c=1:0.783405:0.47784angeg., in d. Monogr. von Schr. dagegen = 1:0.783505:0.47781.

> Unter den in der »Revision« ohne weitere Angaben aufgeführten Formen sind drei — (410), (431), (323) Schr. = (140), (341), (233) —, die sich weder in der Schrauf'schen Monographie, noch sonst irgendwo in der Literatur finden. Andererseits fehlen in der »Revision« die Formen — (310), (021), (413), (712), (744) Schr. = (430), (204), (443), (472), (474) — der Monographie.

Höchstwahrscheinlich liegen in beiden Fällen Druckfehler vor.

Sitzber. Akad. Wiss. Wien 1861, 44. Peters.

S. 140, Z. 8 v. o. lies: (011) statt (101)

» » 8 » » (401) » (011)

» » 8 » » (304) » (034)

» » 11 » » » (121) » (211)

» » 14 v. u. » (301) » (034)

» » 44 » » » (034) » (304)

» » 43 » · » » (424) » (244)

» » 43 » » (244) » (121)

Des Cloizeaux. Man. Min. 4862, 1, S. 420: die als neu bezeichnete Form  $e^2 = (012)$  ist identisch mit dem bereits von Riess u. Rose (Pogg. Ann. 1843, 59, 363) gefundenen \$\frac{1}{2}f.

Bull. soc. franç. min. 4886, 9, S. 242 lies:  $pe^{\frac{3}{4}} = 147^{\circ}49'$  statt Cesàro.  $pe^{\frac{2}{3}} = 147049'$ .

Mitteil. naturw. Ver. Neu-Vorpommern u. Rügen 4886, 18, S. 59 Schulze. bemerkt versehentlich, die Pyramide 3/2 P(334) stumpfe die Kante  $\overline{P}\infty(101): 3\overline{P}\infty(301)$  ab; lies statt dessen:  $\overline{P}\infty(101): 3\overline{P}\infty(031)$ .

Zeitschr. Kryst. 1888, 14, S. 280: Im Referat ist in der Com-Groth. bination die Form (013) angegeben (=  $e^3$ ), während in der Originalarbeit von Cesàro (Bull. soc. franc. min. 4886, 9, 242) e<sub>3</sub> [= (121)] steht. Durch diesen Druckfehler dürfte die nach Hintze<sup>2</sup>) sonst nirgend erwähnte Form (013) in Goldschmidt's Index und Winkeltabellen gekommen sein.

<sup>1)</sup> Bauer u. Brauns [N. Jahrb. Min. 1889, (I), S. 4] geben an, die Schulze'sche Form  $\frac{3}{2}P(334)$  stumpfe die Kante  $3P\bar{\infty}(304):P\check{\infty}(014)$  ab. Auch das wäre möglich, weil (334) im Schnittpunkt der beiden genannten Zonen liegt, und Schulze seinen Krystall nicht abgebildet hat. Infolge einer nochmaligen Messung desselben Krystalls durch Goldschmidt und Schröder (l. c.) zeigte es sich, daß die genannte Pyramide die Kante  $\bar{P}\infty(101)$ : 3  $\check{P}\infty(031)$  abstumpft (vergl. Zeitschr. Kryst. 49, Taf. II Fig. 1.)

<sup>2)</sup> Vergl. W. Hintze, Handb. Min. 1897, 2, S. 1318, Fußnote.

- Grünling. (Referat) Zeitschr. Kryst. 1888, 14, S. 627, Z. 2 v. o. lies: (121) statt (121). Vergl. Leonhard, Min. Badens 1876, S. 49.
- Traube. Nach Hintze (Handb. Min. 4897, 2, S. 1320, Z. 20 v. u.) steht im Original bei Traube (Min. Schles. 4888, S. 420) durch Druckfehler (244) statt (424).
  - » Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 1894, 46, S. 66, Z. 6 v. o. lies:  $3\bar{P}\infty$  statt  $3\bar{P}\infty$ .
- Bauer und Brauns. N. Jahrb. Min. 4889 (I).
  - S. 2, Z. 6 v. o. lies:  $\nu$  und  $\varphi$  statt  $\nu$ ,  $\varepsilon$  und  $\varphi$  1)
  - \* 5, \* 4 \* \* v statt r
  - » 9, » 6 » » Cesàro statt Verfasser 1) (vergl. Anmerkung zu (043) S. 184).
- Brunlechner. Jahrb. nat.-hist. Land.-Mus. Kärnten 4893, H. 22, S. 490, Z. 47 v. o. lies:  $P\overline{\infty}$  statt  $P.\overline{\infty}$ .
- Hintze. Handb. Min. 4897, 2, S. 4320, Z. 42 v. u.: die Combination b(010), m(440), d(012), h(024),  $\pi(444)$  bezieht sich nicht auf Kieselzinkerz, sondern auf Cerussit (vergl. Traube, Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 4894, 46, S. 66) von der »Neue Helene Grube«.
  - » (l. c.), S. 4324, Z. 25 v. o. lies: (472) (474) statt (472) (474). Peters sagt nämlich: (Sitzber. Akad. Wiss. Wien 4864, 44, S. 440): »Die beiden anderen (Pyramiden) dürften mit den von Schrauf entdeckten  $\sigma$  und  $\tau$  übereinstimmen. « [( $\sigma$  = (472),  $\tau$  = (471)].
  - » (l. c.), S. 1322, Z. 7 v. o. lies: Brunlechner statt Hatle 2).
  - » » 1325, Fig. 464 lies: e statt o.
- Rogers. Univ. Geol. Surv. Kansas 1904, 8, S. 495, Z. 13 v. u. lies:  $v(121) \ 2\ \Breve{P2}$  statt  $V(12) \ 2\ P2$ .
  - Univ. Geol. Surv. Kansas 4904, S, S. 495, Z. 2 v. u. sind im Text (Krystall 4) am antilogen Ende nur e und v angegeben, während Taf. 76, Fig. 74 (Abbildung von Krystall 4) am antilogen Ende noch eine weitere Fläche ohne Buchstaben oder sonstige Bemerkung im Text gezeichnet ist.
- Sustschinsky. (Referat) Zeitschr. Kryst. 1909, 46, 297: An den Krystallen der Grube Herkules ist die Form (010), an denjenigen von Olkusz die Form (310)? nicht erwähnt (vergl. Revutzky, Bull. Soc. Imp. Nat. Moscou 4906, No. 1 u. 2, S. 213—215).

Heidelberg, im April 4912.

<sup>4)</sup> Vergl. Cesàro, Bull. soc. franç. min. 1886, 9, S. 242.

<sup>2)</sup> Vergl. Brunlechner, Jahrb. nat.-hist. Land.-Mus. Kärnten, 1893, H. 22, S. 190.

# XIII. Auszüge.

1. H. Backlund (in St. Petersburg): Über die Olivingruppe (Travaux du Musée Géol. Pierre le Grand près l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 4909, (8) 30, 77—405; deutsch).

Verf. setzt sich zum Ziele, nach der Hauptdoppelbrechung der Olivine ihre chemische Zusammensetzung zu bestimmen.

Die Bestimmung der Brechungsindices hat Verf. äußerst genau vorgenommen und an 14 Olivinen durchgeführt.

Die vom Verf. neu analysierten Olivine sind:

- 1) Olivin von Windisch-Matrei, Tirol.
- 2) » vom Kammerbühl bei Eger, Böhmen.
- 3) » » Vesuv, dunkle Varietät.
- 4) Glinkit » Itkul, Ural.

	4.	2.	3.	4.
$SiO_2$	41,63	40,09	40,35	38,97
$Mg\bar{O}$	51,44	45,06	43,37	42,29
FeO	7,36	14,58	16,28	18,07
MnO	_	0,21		0,32
Ni(Co)O	Ministrative or			0,18
$Al_2O_3$		0,35	0,14	antonione
	100,43	100,29	100,14	99,83

Die Resultate der Untersuchung stellt Verf. graphisch dar, indem er die Molekularprocente einer der Silicatcomponenten als Abscissen, die Brechungsindices — als Ordinaten aufträgt. Die so erhaltene Curve zeigt ein stetiges und recht gleichmäßiges Wachsen der Brechungsindices entsprechend dem Zuwachs an  $Fe_2SiO_4$ . Die einzelnen Bestimmungen weichen von der »theoretischen« Geraden, die den Ort der Brechungsindices des Forsterits und des Fayalits verbindet und als lineare Function der procentualen Zusammensetzung angesehen wird, stärker ab, als dies den Fehlern der Bestimmungsmethode zugeschrieben werden kann.

Eine empirische Curve der Hauptdoppelbrechung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung hat Verf. nicht feststellen können. Als Resultat der Untersuchung geht hervor, daß die Brechungsindices nur dann, wenn sie mit einer Genauigkeit von  $\pm$  0,004 bestimmt werden, als Kriterium der chemischen Zusammensetzung der Ölivine benutzt werden können. Diese Genauigkeit der Bestimmung entspricht einer Schwankung von ungefähr  $\pm$   $1^{0}/_{0}$   $Fe_{2}SiO_{4}$ . Die Methode der Bestimmung der Hauptdoppelbrechung kann, wenn der Fehler nicht

 $\gamma=0.001$  übersteigt, nur als Orientierung für je 10 zu  $10^{-0}/_{0}$   $Fe_{2}SiO_{4}$  benutzt werden, und zwar für  $\gamma=\alpha$  und  $\beta=\alpha$ .  $\gamma=\beta$  ist dazu nicht tauglich. Die Bestimmung des Axenwinkels oder des optischen Charakters gibt ebenfalls keine genügende Sicherheit. Ref.: Wold. Isküll.

2. F. Loewinson-Lessing (in St. Petersburg): Über ein neues Platinvorkommen im Uralgebirge (Ssinija Gori bei Barantschi) (Berichte — Iswestija — des Polytechn. Instit. zu St. Petersburg 4909, 11, 427—458).

Verf. gibt eine ausführliche petrographische Beschreibung der Gesteine der Ssinija Gori.

Das in den secundären Lagerstätten vorkommende Platin ist fein verteilt und rauh, nicht abgeschliffen. Man findet es zuweilen verwachsen mit Olivin; diese Erscheinung deutet ohne Zweifel auf primäre magmatische Verwachsung hin. Verf. nimmt an, daß das Platin im Gebirge nicht nur mit Peridotiten, sondern auch mit Pyroxeniten verbunden ist. Ist diese Erwägung richtig, so vergrößert sich das Forschungsgebiet nach Platin im Uralgebirge bedeutend.

Ref.: Wold. Isküll.

3. W. Luczizky (in Warschau): Krystallographische Untersuchung eines Kalium-Vanadium-Wolframats (Mém. de la Soc. des Natur. de Kieff (Kiew) 4909, 21, 474—474; deutsches Résumé).

Die Zusammensetzung der von Dr. A. Leontowitsch erhaltenen mikroskopisch kleinen Wolframatkrystalle ist  $6\,K_2O$ . 2  $V_2O_5$ . 48  $WO_3$ . 34  $H_2O$ . Die auf einem Objectglase bei Verdunstung der Lösung entstehenden Kryställchen bilden Täfelchen mit sechsseitigen Umrissen und sind entweder nach einem Kantenpaare verlängert (I. Typus) oder fast gleichseitige Sechsecke (II. Typus). Ziemlich oft sind die verlängerten Kryställchen wie Kerne von den fast gleichseitig entwickelten umwachsen. Die Krystalle sind gelb durchsichtig und schwach pleochrötisch. Sie besitzen eine Spaltbarkeit senkrecht zur Längsrichtung des II. Typus. Die spitze Bisectrix ist ungefähr 26° gegen die Normale der Tafelfläche geneigt. Auslöschung fast parallel zur Längsrichtung der Kryställchen. 2 E= ca. 63°; bei Typus II etwas größer.  $\gamma'-\beta'=$ 0,003 (Typus I) und 0,005 (Typus II).

Rosenheim (Ann. d. Chem. 4889, 251, 246) erhielt das Wolframat 8 $K_2O.4\,V_2O_5.46\,WO_3.9\,H_2O\,+\,24\,H_2O$ , welches A. Fock (diese Zeitschr. 1891, 18, 599) krystallographisch untersuchte. Verf. bemerkte unter seinen Wolframatkrystallen einige, die mit den von Fock beschriebenen identisch waren, und meint, daß das von ihm untersuchte Wolframat zum triklinen System gehöre.

Ref.: Wold. Isküll.

# XIV. Beiträge zur Kenntnis der in enantiomorphen Formen krystallisierenden Substanzen.

I.

Von

#### St. Kreutz in Krakau.

(Hierzu Taf. VII und 10 Textfiguren.)

	Inhalt.	Seite
1.	Sylvinkrystalle von Kałusz	209
	a. Vorkommen, Einschlüsse und Krystallform	210
	b. Ätzfiguren	217
2.	Häufigkeit und Rangordnung der Krystallflächen	223
3.	Enantiomorphe Formen an correlaten Krystallarten und an einer Krystallart	225
4.	Über den Structurtypus des Sylvins	227
5.	Bemerkungen über die Structur des Natriumchlorats	236

### 1. Sylvinkrystalle von Kałusz.

Zur Untersuchung der Sylvinkrystalle von Kalusz¹) wurde ich durch eine Bemerkung von O. Mügge²) angeregt, welcher auf die Neigung des Chlorkaliums, nur rechte Gyroëder zu bilden, aufmerksam machte; diese Eigenschaft erscheint umso auffallender, als auch »von den verwandten Substanzen (KBr, RbCl, RbBr, CsBr) nur Krystalle mit rechten Halbslächnern bisher angegeben sind«. Da die Ursache dieser Erscheinung in der Beeinflussung der Krystallisation im Laboratorium durch Keime von activen Substanzen oder durch Keime der einen Modification des Salzes selbst liegen kann, so schlägt er vor, auch die natürlichen Vorkommen daraufhin zu prüfen.

<sup>1)</sup> Vergl. vorläufige Mitteil. Bull. Akad. Krakau 1912.

<sup>2)</sup> O. Mügge, Centralblatt f. Min. 1906, 259; Ausz. diese Zeitschr. 45, 655. Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. LL.

a.,

Die Sylvinkrystalle von Kalusz wurden seit dem Erscheinen der Arbeit von G. Tschermak!: »Beitrag zur Kenntnis der Salzlager«, nicht genauer untersucht.

Die grobkörnigen Sylvinaggregate dieses Vorkommens sind nach der zuerst von G. Tschermak ausgesprochenen Ansicht, welche durch die van t'Hoff'schen Experimentaluntersuchungen bestätigt wird, ähnlich wie in Staßfurt, secundär aus einem früher vorhanden gewesenen Carnallitlager entstanden. Es sprechen dafür nach ihm die Lagerungsverhältnisse und die Tatsache, daß nach einer Nachricht von Dr. Frank »im Kainit von Kalusz auch kleine Mengen von Carnallit gefunden wurdens. Nach J. Niedzwiedzki²) kann man die secundäre Entstehung des Sylvins nur für einen Teil des Vorkommens annehmen, für die mit Thon und stellenweise Anhydrit sich auskeilende Schichten bildenden Sylvinmassen müßte man eine andere Bildungsweise annehmen. Die Bildung dieser, manchmal sehr mächtigen, grobkrystallinischen, schichtartig sich ziehenden Sylvinlinsen, welche in mehreren Horizonten auftreten, harrt erst einer Aufklärung.

In dem kürzlich dem hiesigen Mineralogischen Institut zugeschickten Carnallit von Kalusz sind reichlich Sylvinkörner eingeschlossen; Carnallitspuren findet man auch öfters auf größeren Sylvinstufen.

An einer größeren Stufe körnigen Sylvins, auf welcher sehr viele frei, meistens in Kubooktaëdern ausgebildete (regenerierte) Sylvinkrystalle aufsitzen, grenzt der Sylvin mit feinkörnig krystallisiertem Anhydrit zusammen; im Sylvin sind zahlreiche feine Eisenglimmerblättchen 3) eingeschlossen, auch Pyritkörner sind eingestreut. Da diese Mineralien sich besonders oft als Einschlüsse im Carnallit vorfinden, so stimmt dies alles mit der üblichen Ansicht über die secundäre Bildung des Sylvins aus Carnallit gut überein. Diese Paragenese wird aber nur stellenweise angetroffen.

Einschlüsse. Besonders die milchig trüben Sylvinkrystalle zeigen unter dem Mikroskop sehr zahlreiche Gasporen als negative Krystalle.

Während der Auflösung der Krystalle entwickelt sich das Gas mit heftigem Geräusch (Tschermak), dürfte sich also unter Druck befinden. Stellenweise bilden die Gaseinschlüsse lange, zu den Würfelkanten parallele Reihen. Die ungemein häufigen, ebenfalls schon von G. Tschermak beobachteten Einschlüsse von blauem Steinsalz sind im allgemeinen, wie

<sup>4)</sup> G. Tschermak, Sitzber. d. math.-nat. Classe d. K. Akad. d. Wiss., Wien 4874, 63, 4. Abt. 305.

<sup>2)</sup> J. Niedzwiedzki, Das Salzgebirge von Kałusz, Lemberg 1891.

<sup>3)</sup> Die rötlichbraun durchsichtigen, äußerst dünnen Blättehen durften nach der Basis entwickelte Hämatitschüppehen sein, weil sich an ihnen keine Doppelbrechung wahrnehmen ließ (Unterschied vom Goethit). Über Hämatit im Carnallit siehe bei A. Johnsen, Centralblatt f. Min. 4909, 468.

Tschermak angibt, nicht orientiert, verlaufen aber manchmal auch regelmäßig. Nach Tschermak wären diese Steinsalzeinschlüsse schon im ursprünglichen Carnallit vorhanden, und wären bei der Zersetzung des letzteren durch den sich bildenden Sylvin umhüllt. So erklärte er sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur (200) leichter lösliches Steinsalz im Sylvin eingeschlossen ist. Diese Erklärung kann aber nur zum Teil zutreffen, da die Kanten der Steinsalzwürfelchen oft sehr scharf ausgebildet sind (vergl. Fig. 1 u. 2, Taf. VII) und ferner da die Einschlüsse öfters orientiert sind. Orientierte Einlagerungen konnten aber in diesem Falle nur bei gleichzeitiger Bildung, oder erst nachträglich, durch Krystallisation aus später eingedrungenen Lösungen entstanden sein. Die Concentrationen der Lösungen, aus welchen sich Steinsalz neben KCl und anderen Salzlagermineralien bei 250 abscheiden kann, sind aus den van t'Hoff'schen Modellen resp. den Boecke'schen Diagrammen zu entnehmen.

Besonders interessant sind Steinsalz- (und Gas-) Einschlüsse, welche einander parallele, zu den Würfelkanten des Sylvins geneigte Liniensysteme bilden. An verschiedenen Krystallplatten findet man dieselben Neigungswinkel, es ist hier also offenbar eine Gesetzmäßigkeit vorhanden (s. Fig. 3, Taf. VII). Die Neigungswinkel der Liniensysteme zu den Würfelkanten sind: 9°—12°, besonders häufig 33°, ferner 36°—37° und 45°. Diese Winkel entsprechen folgenden Kantenwinkeln:

```
 \begin{array}{l} [(290):(004)]:[100] = 12^031' \\ [(230):(004)]:[100] = 33 41 \\ [(340):(004)]:[100] = 36 52 \\ [(110):(004)]:[100] = 45 00 \end{array}
```

Die diagonal verlaufenden Einschlußreihen entsprechen wohl den Rhombendodekaëderebenen.

Außer diesen Einschlußsystemen sieht man öfters zum Teil regellos, zum Teil aber den Würfelkanten parallel verlaufende, mit einer Flüssigkeit gefüllte Hohlkanäle, in welchen sich oft dem Sylvin parallele Steinsalzwürfel abgesetzt haben (Fig. 4, Taf. VII); die Trennungsfläche zwischen Sylvin und Steinsalz ist wegen des merklichen Unterschiedes im Brechungsindex der beiden Körper (KCl-1,49, NaCl-1,54) gut sichtbar. Die Flüssigkeit scheint später durch Capillarräume eingedrungen resp. injiciert zu sein, da man den Zusammenhang der Hohlkanäle manchmal durch den ganzen Krystall hindurch verfolgen kann. Die Krystallisation von Steinsalz konnte aus einer an NaCl gesättigten Lösung durch bloße Gegenwart des gemeinschaftlichen Ions Cl erfolgen.

Es scheint, daß auch die eben erwähnten Einschlußreihen die Richtungen von Hohlkanälen bezeichnen, welche durch die Substanzabscheidung verstopft und abgeschlossen wurden. Da diese Einschlüsse in der ganzen Krystallplatte in einander parallelen Linien angeordnet sind, so ist ein Zusammenhang der ursprünglichen Kanäle mit der Structur des Krystalls anzunehmen. Es ist bemerkenswert, daß die Basalkanten der häufigsten Ätzfiguren auf {001} dieselben Winkel mit den Würfelkanten einschließen.

Durch Spalten wurden öfters Würfelebenen erhalten, auf welchen sich massenhafte winzige Steinsalzwürfelchen in einer dem Sylvin parallelen Lage vorfanden. Die Kryställchen sind auf der Trennungsfläche auskrystallisiert, was den Anschein erweckt, daß sie erst nach der Zerspaltung des Stückes, durch Verdunstung der eingeschlossenen Flüssigkeit sich gebildet haben.

Krystallform. Die Ecken und Kanten der dicht zusammengedrängten Sylvinwürfel sind oft durch Oktaëder-, Deltoidikositetraëder- und Gyroëderflächen, seltener Tetrakishexaëderflächen abgestumpft, welche manchmal eine ansehnliche Größe erreichen. Durch Zerbröckelung der grobspätigen Krystallaggregate gelingt es durch zahlreiche Flächen begrenzte Krystallteile freizulegen, welche von benachbarten Krystallen umhüllt und so gegen äußere Einwirkung geschützt waren. Solche Flächen liefern oft tadellose Reflexe, bevor sie infolge der Luftfeuchtigkeit matt werden. Außer solchen Krystallen, an welchen scharfe Messungen vorgenommen werden konnten, wurden auch Formen untersucht, welche zwar vollkommen eben und gut ausgebildet, aber schon mehr oder weniger matt waren und nur angenäherte Messungen zuließen. Gekrümmte und verflossene Formen, welche offenbar durch Auflösung der einfacheren Flächen entstanden sind, wurden nicht berücksichtigt; sie ließen sich nicht genau bestimmen und haben auch keine Bedeutung. Einzelne Formen sind gewöhnlich nur durch einige wenige der zusammengehörigen Flächen vertreten.

Folgende Combinationen wurden angetroffen:

Der Flächeninhalt der Fläche (742) beträgt ca. 0,35 cm<sup>2</sup>.

Das linke Pentagonikositetraëder  $\{742\}$  ist durch folgende Messungen bestätigt:

Aus den gemessenen Winkeln (742): (010) und (742): (001) berechnet sich der Winkel (742): (100) = 33°16′, gem. 33°09′, woraus sich ergibt, daß die Differenz der gemessenen und der berechneten Werte sich nicht etwa auf Messungsungenauigkeit zurückführen läßt. Trotz der geringen Abweichung der Lage der Fläche von der berechneten Position muß diese,

sich übrigens wiederholende Form wegen ihrer scharfen Ausbildung und Homogenität als sicher angesehen werden.

Die an derselben Ecke neben (444) auftretende Fläche eines rechten Gyroëders (492) ist kleiner und matt, aber vollkommen eben:

```
gem. (100): (249) = 78\frac{1}{3}0: ber. 78031'
     (010):(249)=65
                               66 33
     (004):(249)=27
                               26 25
```

An einer anderen Ecke erscheinen mit je einer Fläche die Formen: {311}, {742}, {111}. Die Fläche (311) hat \(\frac{1}{3}\) cm<sup>2</sup> Flächeninhalt

```
gem. (\overline{1}\overline{1}3):(001) = 25^{\circ}02' ber. 25^{\circ}14'
         (\bar{2}\bar{7}4):(\bar{1}00)=32\ 39
         (\bar{2}\bar{7}4):(010)=77\ 05
```

2. Comb.  $\{100\}$ ,  $\{114\}$ ,  $\{484\}$ \*,  $\{844\}$ \*,  $\{274\}$ \*,  $\{563\}$ \*,  $\{9.12.8\}$ \*. gem. (001):(111) = 54044'ber. 54044'

 $(004): (4.4.8) = 27 \ 44 \pm 4'$ 27 16  $(010):(1.4.8) = 64 \ 42 \pm 1$ 63 37  $(411):(12.8.9) = 9 \ 45 \ \pm 1$ 9 58  $(100): (12.8.9) = 45\ 21\ \pm 1$ 45 06  $(111):(1.8.4) = 34 \ 27 \pm 1$ 33 30  $(004):(1.8.4) = 65 \ 35 \pm 1$ 63 37  $(001):(356) = 45 57 \pm 1$ 44 11  $(010):(356) = 52 12 \pm 1$ 53 48 (111):(356) = 13 2814 58 (111):(724) = 25 1125 22 (724):(12.8.9)=15 48 15 37

Aus den gemessenen Winkeln (12.8.9): (111, und (12.8.9): (100, ergibt sich:

```
(12.8.9):(010) = 61^{\circ}45' ber. 61^{\circ}56'
(12.8.9):(001)=57.55
                                  58 02
```

Diese Fläche ist zu (433) benachbart.

Die Position der Fläche (184) (eines linken Gyroëders) ist nach den angeführten Messungen:  $\varphi = 7004'$   $\varrho = 65035'$ 

berechnet: 7 07 63 37

Trotzdem nun die beiden, sich zu einem Hexakisoktaëder ergänzenden Formen {448} und {448} vorhanden sind, so ist ihre Ausbildung eine derartige, daß die ziemlich bedeutenden Abweichungen von der theoretischen Lage keine Symmetrieebene zulassen.

Die Lage der Fläche (724) (eines rechten Pentagonikositetraëders) stimmt mit der berechneten ziemlich gut überein. Wenn man von der Position der Flächen {144} und der annähernd dem Symbol (12.8.9, entsprechenden

ausgeht und die Winkel der betreffenden Fläche mit diesen beiden Flächen berücksichtigt, so ergeben sich ihre Coordinaten zu:

$$\varphi = 45^{\circ}35' \quad \varrho = 59^{\circ}51'$$
 berechnet:  $45^{\circ}56 \quad 64^{\circ}43$ 

Die Differenz der gemessenen und für das Symbol {563} berechneten Winkel ist bedeutender; es ist hierzu zu bemerken, daß Messungen der voneinander abhängigen Winkel, welche durch diese Fläche mit den Spaltungsflächen, resp. den Oktaëderflächen gebildet sind, zu miteinander gut verträglichen Werten führen; so ergibt sich, aus den gemessenen Winkeln (356):(001) = 45057', (356):(010) = 52012' der Winkel (356):(111) = 43035', gemessen 43028'.

3. Combination: {100}, {111}, {532}, {334}, {342}.

Eine Oktaëderfläche und eine Fläche des linken Gyroëders {532} sind relativ groß, die letztere besitzt ca. 0,28 cm² Flächeninhalt.

gem. 
$$(001): (253) = 61^{\circ}40' \pm 15'$$
 ber.  $60^{\circ}53'$   
 $(100): (253) = 72 \cdot 13 \pm 15$  71 04  
 $(040): (253) = 34 \cdot 47 \pm 15$  35 48  
 $(001): (334) = 47$  46 41  
 $(001): (324) = 43 \cdot 28 \cdot 1$  42 02  
 $(400): (324) = 55 \cdot 29 \cdot 1$  56 09  
 $(040): (324) = 413 \cdot 07 \cdot 1$  411 48

4. Combination: {100}, {111}, {562}, {16.15.12}.

```
gem. (400): (562) = 52^{\circ}29' \pm 4' ber. 54^{\circ}40'

(040): (562) = 41 43 44 55

(400): (42.46.45) = 64 22 64 49

(040): (42.46.45) = 49 58 50 42
```

Aus den Winkeln (562): (100) und (562): (010) folgt:

$$(001): (562) = 75^{\circ}25'$$
 berechnet  $75^{\circ}38'$ .

Aus 
$$(12.46.45)$$
:  $(400)$  und  $(12.46.45)$ :  $(040)$  ergibt sich:  $(001)$ :  $(42.46.45) = 53^{\circ}20'$  ber.  $53^{\circ}08'$ .

Auf der Fläche (12.16.15) sind scharfe Ätzfiguren vorhanden.

5. Combination:  $\{100\}$ ,  $\{144\}$ ,  $\{025\}$ ,  $\{142\}$ ,  $\{419\}$ .

gem. (004): (442) = 34057' ber. 35046' (004): (419) = 909 856 (004): (025) = 2447 2448

Ferner wurden noch an losen Krystallen die Formen {123}, {271} und {558}, {047}, beobachtet:

<sup>1)</sup> Messung mit Deckglas, also annähernd.

gem. $(001):(123) = 37016'$	ber. 36°42′
(010):(123) = 5759	57 41
(001):(127)=1805	17 43
$(\overline{1}00):(127) = 97 27$	97 49
$(0\overline{1}0): (127) = 106 31$	105 48
$(001):(558) = 40 \ 43 \pm 6'$	41 28
$(010):(558) = 62\ 29 \pm 6$	<b>62</b> 05
(001):(047) = 29 47	29 45

Die Form {110} wurde nur in drei Fällen angetroffen, einmal als winzige Abstumpfungsflächen der Oktaëderkanten an einem frei zwischen vielen anderen aufsitzendem Krystall; die anderen auf der Stufe sich befindenden Krystalle zeigen die Combination {100} und {111} in gleichmäßiger Ausbildung; als zweites Beispiel liegt mir eine größere, am losen Krystallfragment auftretende, mit Ätzfiguren bedeckte Fläche vor. Ziemlich vollständig entwickelt sind die Rhombendodekaëderflächen an einem größeren, durch Beseitigung der nur lose anhaftenden Nebenkrystalle freigelegten Krystall, welcher noch {111} und andere Formen zeigt.

Die Form {110} wurde am Sylvin von Kalusz von Foetterle¹) beobachtet. Die Winkel zwischen den Würfelslächen stimmen gewöhnlich auf etwa 5′, die der Oktaëderslächen dagegen auf 1′ mit den theoretischen überein; die Differenz liegt stets innerhalb der Fehlergrenze der Messung.

Insgesamt wurden folgende Formen beobachtet: {100}, {140}, {520}, {740}, {441}, {241}, {341}\*, {433}\*, {855}\*, {914}\*; rechte Pentagonikositetraëder: {342}\*, {342}\*, {563}\*, {472}\*, {484}\*, {492}\*, {9.42.8} vicinal zu {343}; linke Pentagonikositetraëder: {532}\*, {742}\*, {841}\*, {16.45.42} vicinal zu {443}.

Nach ihrer Häufigkeit geordnet, bilden sie folgende Reihe: {100}, {111}, {211}, {311}, selten {110}. Von den Gyroëdern wurden nur die Formen {724} und {184} wiederholt gefunden, und scheinen eine gewisse Bedeutung zu besitzen.

G. Tschermak hat am Sylvin von Kalusz folgende Formen bestimmt: {001}, {111}, {211}, {322}, {711}, {540}, {421}, {845}. Da zur Zeit des Erscheinens seiner Publication die Hemiëdrie des Sylvins noch nicht bekannt war, so spricht er von Hexakisoktaëdern. Als Beleg führt er die Winkel je einer Fläche der beiden zuletzt aufgezählten Formen mit nur zwei Würfelflächen an, sodaß man aus diesen Werten nicht ersehen kann, ob es sich um rechte oder linke Gyroëder handelt. An einer Krystallzeichnung ist aber eine Fläche (241) abgebildet.

1) Aus der Zusammenstellung der Formen der natürlichen Sylvin-

<sup>4)</sup> Vergl. Zepharowich, Lexicon 4873, 344.

krystalle von Kalusz ergibt sich zunächst, als Antwort auf die von O. Mügge aufgeworfene Frage, daß hier auch linke Gyroëder vorkommen.

Es ist bemerkenswert, daß manchmal rechte und linke Pentagonikositetraëder nebeneinander an einem Krystall auftreten, gewöhnlich in verschiedener Ausbildung. Beide Arten der Krystallformen schließen demnach sich gegenseitig nicht aus.

2) Die Messung der Winkel ergibt ferner, daß die Krystallflächen öfters nur eine annähernd einfachen Symbolen entsprechende Lage haben, da die Differenz der gemessenen und berechneten Werte größer ist, als es nach der Fehlergrenze der Messung zu erwarten wäre. Trotzdem nun diese tatsächlich ausgebildeten Flächen zu den angenommenen Formen eine vicinale Lage annehmen, erscheint, wenigstens für die hier aufgenommenen, ihre Zuweisung in die Kategorie der »Vicinalflächen« nicht angezeigt, weil man gewöhnlich mit dieser Bezeichnung Vorstellungen über die Ausbildung u. dgl.

Fig. 4 a.

Fig. 4 b.

001

001

249

100

100

100

100

verknüpft, welche hier nicht zutreffend wären. Bei leicht löslichen Substanzen scheint eine solche Abweichung öfters vorzukommen.

Anscheinend ebene, dem Parametergesetz entsprechende Flächen entstehen zuweilen auch bei der Auflösung mancher Krystalle, und es wurde die Frage aufgeworfen, ob man es hier nicht mit solchen zu tun hat. Dagegen sprechen aber zunächst die oft vorhandenen, an sogar flächenreiche Combinationen sich eng anschmiegende Umwachsungen mit Sylvinsubstanz (Abformungen), welche einen weiteren, schon nach der Bildung der Krystallflächen erfolgten Substanzabsatz bezeugen; gegen eine solche Auffassung spricht auch der ausgezeichnete Glanz der frisch durch Abbröckeln freigelegten Krystallflächen, sowie das ständige Mitauftreten der Oktaëderflächen, deren Position theoretisch richtig ist. Wahrscheinlich sind es regenerierte Lösungsflächen, Formen welche gebildet werden, wenn man die durch Auflösung verletzten Stellen ausheilen d. i. weiterwachsen läßt.

Was die Homogenität der Krystalle betrifft, so findet man für den Spaltwinkel nur wenig von 90° abweichende Werte, an größeren Krystallen mißt man den Würfelwinkel zu 89°55' usw.; in der Lage der Oktaëderflächen findet man, wie schon erwähnt, meistens keine Abweichung von der theoretisch geforderten Position.

Von den angeführten Formen könnte man  $\{9.12.8\}$ als vicinal zu  $\{343\}$ , und  $\{16.45.12\}$ als vicinal zu  $\{4.4.3\}$  betrachten, trotzdem sie glänzend und eben sind.

Fig. 4a u. b geben ein naturgetreues Bild je einer solchen Krystallecke mit den Flächen der Formen: {400}, {414}, {742}, {492}.

#### b. Ätzfiguren.

Die Entdeckung pyramidaler Ätzgrübchen mit quadratischer Basis auf {100}, deren Seiten gegen die Würfelkanten um 160-180 gedreht waren, gestattete R. Brauns<sup>1</sup>), die pentagonikositetraëdrische Symmetrie des Sylvins zu erkennen. Die Untersuchungen von G. Linck2), O. Mügge3), auch von A. Johnsen<sup>4</sup>) haben die Zugehörigkeit des Sylvins zu der gyroëdrischen Symmetrieclasse (29) bestätigt. R. Brauns hat die Neigung der Kanten, welche durch die die Ätzgrübchen begrenzenden Pentagonikositetraëderflächen mit den Würfelflächen gebildet sind, gegen die Würfelkanten zwischen 44° bis 48° schwankend gefunden. An einem Krystall von Kalusz fand er diesen Winkel  $\alpha = 14030'$ ; der Neigungswinkel der die Ätzgrübchen begrenzenden Gyroëderflächen war 49°5°(β). Derselbe Forscher beobachtete an den Ecken und Kanten der Würfel abgerundete Formen, welche einfach Aggregate zahlreicher Ätzhügel sind und bestimmte unter ihnen {520} und {720}. Die erste dieser Formen wurde als ebene Krystallfläche hier wiedergefunden. G. Linck zeichnete in einer stereographischen Projection die Ätzzonen des Sylvins auf; er beobachtete als Resultat weit vorgeschrittener Ätzung Prärosionsslächen, welche » je nach dem in Betracht gezogenen Punkte«, verschiedenen Formen zugehören schienen. Die Ätzhügel verwandeln sich bei längerer oder stärkerer Einwirkung in Rhombendodekaëder. An den von O. Mügge beschriebenen Krystallen haben sich auf den Würfelflächen flache 4-seitige Pyramiden gebildet, deren Polkanten gegen die Würfelkante gedreht sind und welche rechten Pentagonikositetraëdern entsprechen. »Alle Beobachter geben (aber) nur rechte Pentagonikositetraëder an, und unter etwa 400 von mir daraufhin geprüften Krystallen war nicht ein einziger mit linken Halbflächnern.«

An meinem Material, d. i. an den Sylvinkrystallen von Kalusz, fanden sich Ätzfiguren nicht nur auf den Hauptflächen, sondern auch auf den

<sup>4)</sup> R. Brauns, Neues Jahrb. f. Min. 4886, 1, 244 und 4889, 1, 443. Ausz. diese Zeitschr. 13, 346 und 19, 305.

<sup>2)</sup> G. Linck, Tschermak's Mineral.-petr. Mitt., 4894, 12, 82. Ausz. diese Zeitschr., 22, 164.

<sup>· 3)</sup> A. a. O.

<sup>4)</sup> A. Johnsen, Neues Jahrb. f. Mineral. 1902, Beil.-Bd. 23, 311.

selteneren Pentagonikositetraëderslächen. Angeregt dadurch, habe ich, um die als Begrenzungselemente der Ätzsiguren am häusigsten wiederkehrenden Formen kennen zu lernen, auch Ätzversuche angestellt. Die Erzeugung der Ätzsiguren geschah 1) in einer nur etwas untersättigten Lösung, 2) in seuchter Lust unter Glasbedeckung. Auf dem Boden des Gefäßes, in dessen oberen Teilen sich die anzuätzenden Krystallslächen besanden, wurde ein Stück feuchtes Fließpapier gelegt. Auf diese Weise gelang es, schöne Grübchen zu erzeugen.

Die einzelnen Flächen zeigen folgendes Ätzverhalten:

4) Würfelflächen. a) Spaltstücke, in der oben beschriebenen Weise mit Wasserdampf (feuchter Luft) geätzt, erscheinen nach einiger Zeit (welche von der Menge des feuchten Fließpapiers abhängig ist) mit scharfen Ätzgrübchen bedeckt. Die Mehrzahl dieser Grübchen ist gewöhnlich durch flache Pyramidenwürfel gebildet, ihre Basiskante ist zur Würfelkante parallel. Sie sind oft durch mehrere treppenartig untereinander liegende Pyramiden begrenzt. Außer diesen sind aber auch die pentagonikositetraëdrischen Figuren nicht selten. Beide Arten stimmen mit den von R. Brauns u. a. beschriebenen vollkommen überein.

Beachtenswert erscheint aber folgende Beobachtung. Die Seiten der Quadrate, welche durch die Combinationskanten der die Ätzgrübchen begrenzenden Flächen und der angeätzten Würfelflächen gebildet sind, sind um verschiedene, sich wiederholende Winkel α gedreht. Gewöhnlich sind sie dabei von den Hexaëderkanten nach rechts gedreht (als Drehungswinkel wird der von 45° kleinere Winkel bezeichnet), es kommen aber manchmal daneben auch nach links gedrehte Formen vor; außer diesen sind noch genau um 45° gedrehte negative Pyramiden häufig, welche durch Deltoidikositetraëder-, vielleicht durch Oktaëderflächen gebildet sind. Auf der Photographie Nr. 5, Taf. VII läuft die Mehrzahl der Basalkanten der Ätzgrübchen, besonders im rechten oberen Teil des Bildes den Würfelkanten parallel; außer diesen erscheinen pentagonikositetraëdrische, von der Kantenrichtung [400] nach rechts und nach links um geringe Winkel gedrehte Ätzgrübchen. Der Drehungswinkel α wurde, im Uhrzeigersinn gemessen, bei zahlreichen Versuchen zu:

 $\alpha = 0^{\circ}, 8^{\circ} - 8,5^{\circ}, 12^{\circ} - 12,5^{\circ}, 24^{\circ}, 33^{\circ}, 45^{\circ}, 55^{\circ}, 63^{\circ}$ 

gemessen. Es ist bemerkenswert, daß trotz der angetroffenen Mannigfaltigkeit gewisse Gleichgewichtslagen angestrebt werden, was sich in der Wiederholung der Winkel  $\alpha$ , von welchen  $\alpha=33^{\circ}$  und  $45^{\circ}$  besonders häufig sind, ausdrückt (s. Fig. 2a).

Trotzdem nun auch nach links (um  $\alpha < 45$ ) gedrehte negative Pyramiden als Ätzflächen vorkommen, sind die nach rechts gewendeten weitaus die häufigsten, sodaß der Mangel an Symmetrieebenen stets hervortritt.

b) Durch dieselbe Ätzungsmethode werden bei sehr vorsichtigem Verfahren auch Grübchen vom anderen Typus hervorgerufen. Um sie zu erhalten, ist es gut, die anzuätzenden Krystallstücke noch in Fließpapier einzuwickeln, um den Ätzungsvorgang zu verlangsamen. Es bilden sich nämlich nur sehr flache Vertiefungen, welche im Grunde durch eine, zu der geätzten Spaltfläche streng parallele Würfelfläche (001), an den Seiten aber durch Oktaëderflächen, sonst noch durch äußerst schmale Flächen einer Form  $\{h\,k\,0\}$ , vielleicht  $\{110\}$  begrenzt sind (s. Fig. 2b).

Neben diesen Figuren erscheinen gewöhnlich auch die unter a) beschriebenen Ätzgrübchen, sodaß man die Entstehung dieser oder jener Ätzfiguren nicht Unterschieden in der Beschaffenheit des Materials zu-

Fig. 2a.

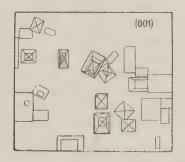
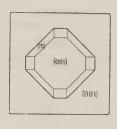


Fig. 2b.



schreiben kann. Da die Grübchen b) eine bedeutend geringere Tiefe, als die unter a) beschriebenen, besitzen, so kann man schließen, daß sie nur bei sehr schwacher Anätzung entstehen; sie konnten, wegen der großen Löslichkeit des Salzes leicht übersehen werden. Ihre Existenz steht im Einklang mit der von F. Becke an anderen Körpern gemachten Erfahrung, daß als Ätzflächen zunächst gewöhnlich einfache Flächen fungieren.

An natürlichen Krystallen ist dieser Typus häufig zu sehen, nur ist hier die Seitenbegrenzung meist schon undeutlich und gekrümmt. Die Würfelfläche ist auch hier stets glänzend und reflectiert das Licht gut, die Oktaëderflächen sind kleiner, es entwickeln sich dagegen Flächen, welche mit der angeätzten Würfelfläche schief zu [100] geneigte Kanten liefern und Pentagonikositetraëdern entsprechen. Dadurch kommt die wahre Symmetrie des Sylvins zum Ausdruck (s. Fig. 6, Taf. VII).

c) Ätzhügel wurden durch Eintauchen der Spaltslächen in eine nur etwas untersättigte Lösung erhalten. Aus einem regelmäßigen Spaltungswürfel entsteht in einer derartigen Lösung nach einigen Stunden eine tetragonale Pyramide mit einer mehr oder weniger ebenen Basis (Lösung ungerührt). Die vier Seitenslächen werden durch gekrümmte  $\{h\ 0\ l\}$ -Flächen ersetzt, die obere Basissläche bedeckt sich gewöhnlich mit zahlreichen Ätz-

hügeln, welche durch (004) und vier Flächen:  $(h\ 0\ l)\ (0\ k\ l)\ (\overline{h}\ 0\ l)\ (0\ \overline{k}\ l)$  begrenzt sind. Es wurde gemessen:  $(h\ 0\ l):(001)=48^{0}-49^{0}$ , bis 22° ferner 27,5°, was ungefähr der Neigung der Flächen der Formen  $\{103\}$  und  $\{102\}$  entspricht, doch es hängt die Lage dieser Flächen von der Einwirkungsdauer beziehungsweise Concentration der Lösung ab, und es wäre bedeutungslos, sie durch relativ einfache Indices auszudrücken, umsomehr als sie nicht ganz eben sind. —

Im allgemeinen ergibt sich also, daß die Ätzfiguren auf {100} recht verschieden ausfallen, je nach der Einwirkungsart des Ätzmittels. Was den Ätzungsvorgang mit feuchter Luft betrifft, so beobachtet man unter dem Mikroskop, daß sich der Wasserdampf auf der anzuätzenden Fläche zuerst in winzigen kugelförmigen Tropfen niederschlägt, welche unter Umständen etwas verschiedene Größe haben können, wodurch wahrscheinlich die Entstehung verschiedener Ätzfiguren an einer und derselben Platte bedingt ist. Die Richtungen der Combinationskanten der die Grübchen begrenzenden Flächen mit der Würfelsläche sind also zwischen äußerst weiten Grenzen schwankend, die Ätzgrübchen sind gewöhnlich um kleine Winkel von der Würfelkante nach rechts gedreht, der Drehungswinkel ist manchmal = 0, ferner sind auch nach links gedrehte Figuren vorhanden, was in der Tat sehr an die gesetzmäßige Beziehung zwischen der Art des Ätzmittels und der Ätzfigur auf Apatitkrystallen erinnert. H. Baumhauer<sup>1</sup>) hat hier z. B. nachgewiesen, daß am Apatit auf der Basisfläche sechsseitige Ätzgrübchen entstehen, die durch rechte oder linke Pyramiden III. Art begrenzt sind, je nachdem man die Ätzung mit concentrierter oder mit verdünnter Schwefelsäure vornimmt.

A. Johnsen<sup>2</sup>) hat ferner beim Steinsalz nachgewiesen, daß »jeder Untersättigungsgrad und jeder Übersättigungsgrad besondere Formen erzeugt«; ist derselbe genügend gering, »so sind die entstehenden Formen den in gesättigter Lösung stabilen vicinal«.

Dadurch dürften sich auch die Schwankungen in der Orientierung der Ätzfiguren erklären. Die Angabe von Brauns, daß die pentagonikositetraëdrischen Ätzfiguren nur bei langsamer Ätzung entstehen, wurde bestätigt; für eine noch langsamere Ätzung scheinen aber die sub b) beschriebenen durch einfache Formen begrenzten Figuren charakteristisch zu sein und da die Geschwindigkeit der Ätzung hier mit dem Untersättigungsgrad verknüpft ist, so scheinen hier ähnliche Verhältnisse, wie beim Steinsalz zu herrschen.

<sup>2)</sup> Oktaëderflächen. Als Ätzgrübchen entstehen dreiseitige pyra-

<sup>4)</sup> H. Baumhauer, Sitzber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 4890, 447. Ausz. diese Zeitschr., 21, 409.

<sup>2)</sup> A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Krystalle, Leipzig 1910.

midale Vertiefungen, in deren Grunde eine zur geätzten Ebene parallele Oktaëderfläche liegt (s. Fig. 3); die Seitenflächen gehören einem Pyramiden-

oktaëder an. Solche Grübchen hat G. Linck 1) auf {444} beobachtet und abgebildet. Ähnliche, aber unsymmetrische Ätzgrübchen wurden hier auf einer zur Oktaëderfläche nur wenig geneigten Fläche eines linken Gyroëders (16.15.12) beobachtet. Zu dem dreikantigen Umriß tritt hier noch die Spur einer Würfelfläche hinzu.



3) Rhombendodekaëderfläche. Auf einer (101)-Fläche haben sich sehr scharfe regelmäßige Grübchen gebildet. An ihrer Begrenzung nehmen zwei Würfelflächen: (100) und (004) und zwei Oktaëderflächen: (114) und (111) teil, sodaß eine Briefcouvertform resultiert. Gemessen:

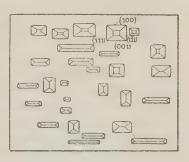
$$(100): (004) = 90^{\circ}00'$$
  
 $(114): (1\overline{4}4) = 70^{\circ}32'; \text{ ber. } 70^{\circ}32'.$ 

Die in verschiedenen Grübchen liegenden Flächen reflectieren gleichzeitig, sodaß vollkommen scharfe, einfache Signalbilder resultieren.

Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den theoretischen ist, da es sich um Ätzflächen handelt, bemerkenswert (Fig. 7, Taf. VII und die nebenstehende, nach der Photographie gezeichnete Fig. 4).

4) Tetrakishexaëderfläche (025). Nach der Combinationskante [010] langgestreckte Ätzgrübchen, welche hauptsächlich durch zwei sich in einer scharfen Kante schneidende Würfelflächen gebildet sind; seitwärts nur kleine krumme Abgrenzungsflächen.

Fig. 4.



5) Pentagonikositetraëder. a) Eine zu (112) nur wenig geneigte große Fläche, deren Position:  $\varphi = 40^{\circ}$ ,  $\varrho = 34^{\circ}$ , welche einem rechten, zu (112) vicinalen Pentagonikositetraëder zugehört, ist mit sehr scharfen Ätzgrübchen bedeckt, an deren Begrenzung hauptsächlich (001) und (111) neben schon gekrümmten Flächen teilnehmen. Gemessen: (001): (411) == 54°44', ber. 54°44'. Selten tritt noch (111) hinzu (s. Fig. 8, Taf. VII und die danach gezeichnete Fig. 5).

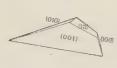
(111) (010) (001)

Fig. 5.

<sup>4)</sup> G. Linck, a. a. O.

b) Eine Fläche des rechten Gyroëders (271) zeigt eine wellenartige durch Anätzung entstandene Furchung, welche durch nur angedeutete, nicht

Fig. 6.



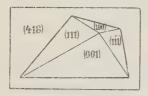
ausgebildete Ätzfiguren entstanden ist. In den größeren Ätzgrübchen sieht man ausgedehnte Würfelflächen als Ätzflächen, sonst nur schmale Flächen. Schreibt man der betrachteten Gyroëderfläche das Symbol (127) zu, so sieht man in den Ätzgrübchen die Flächen: (001), (111), [(010), (111), die zwei

letzteren öfters in eine krumme Fläche zusammenfließend (s. Fig. 9, Taf. VII und obenstehende Fig. 6).

c) Auf der Fläche (356) treten sehr scharf begrenzte Ätzgrübchen auf, welche die Form negativer dreiseitiger Pyramiden haben. Als Begrenzungsflächen fungieren: (444) (004) (400), daneben (474).

Linke Pentagonikositetraëder. d) Auf einer großen Fläche (418, erscheinen die Ätzgrübchen als vierseitige negative Pyramiden. Die am

Fig. 7.



meisten entwickelte Fläche entspricht der Fläche (100), die Fläche (001) ist kleiner; daneben noch zwei Oktaëderflächen: (111) größer als (111) (s. Fig. 10, Taf. VII und Fig. 7).

Wegen der Einförmigkeit der Erscheinung ist es nicht notwendig, weitere Fälle anzuführen. Als Resultat der Ätzversuche, sowie aus der Beobachtung der natürlichen Ätzfiguren ergibt sich:

- 4) Im Anfangstadium der Ätzung entstehen scharfe Ätzgrübchen, an deren Begrenzung auf allen untersuchten Flächen unter günstigen Umständen die Würfelflächen und die Oktaëderflächen teilnehmen. Diese Flächen sind gewöhnlich sehr gut ausgebildet; die gemessenen Winkel stimmen mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenze der Messung (4') überein. Andere Flächen erscheinen nur untergeordnet. Als primäre Ätzflächen sind demnach am Sylvin die Würfel- und die Oktaëderflächen zu bezeichnen. Die Rhombendodekaëderflächen haben als Ätzflächen eine untergeordnetere Bedeutung.
- 2) Auf den  $\{100\}$ -Flächen wurden neben den bekannten auch durch primäre Ätzflächen gebildete Grübchen erzeugt und beobachtet. Die Basalkanten der pentagonikositetraëdrischen Figuren sind gewöhnlich um kleine Winkel  $\alpha$  ( $\alpha < 45$ ) nach rechts von den Hexaëderkanten, aber manchmal auch nach links gedreht; die beiden Arten der Ätzfiguren schließen sich gegenseitig nicht aus.
- 3) Die Ätzerscheinungen lassen im allgemeinen den Mangel an Symmetrieebenen gut hervortreten, eine Tatsache, die wohl keiner Bestätigung mehr bedurfte.

# 2. Häufigkeit<sup>1</sup>) und relative Wichtigkeit der Krystallflächen am Sylvin.

1) Als wichtigstes Begrenzungselement ist die Form {100} zu betrachten. Durch Sublimation, aus reinen wässerigen Lösungen, sowie aus der Schmelze scheidet sich der Sylvin in der Würfelform aus. Sie wird fast von allen natürlichen und künstlichen Krystallen angenommen, zum Teil in Combination mit anderen Formen. Die Würfelflächen sind ferner primäre Ätzflächen.

Als Ebenen einer sehr vollkommenen Spaltbarkeit gewinnen sie eine besondere Bedeutung.

- 2) Die zweithäufigste Form ist das Oktaëder. Äußerst oft in der Natur, ist es auch künstlich, durch Beifügung von Lösungsgenossen<sup>2</sup>), leicht zu erhalten. Die Oktaëderflächen wurden in allen untersuchten Flächen in den Ätzgrübchen als Lösungsflächen angetroffen, sind also primäre Ätzflächen. Das gewöhnliche Zwillingsgesetz der KCl-Krystalle lautet: Zwillingsebene || {111}.
- 3) Das Rhombendodekaëder ist als Gleitsläche wichtig, besitzt aber als Krystallsläche eine geringe Bedeutung. Es wurde bis jetzt, außer den oben beschriebenen Fällen nur von Bonsdorff<sup>3</sup>) (1829) als aus  $HgCl_2$ -haltiger Lösung in Combination mit  $\{100\}$  erhalten, angegeben; B. Gossner<sup>4</sup>) erhielt aus solchen Lösungen nur  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ .
- G. Linck<sup>5</sup>) hat Rhombendodekaëderflächen auf Ätzhügeln beobachtet. Trotzdem nun diese Form einfachere Indices als  $\{414\}$  hat, ist sie als Krystallfläche bedeutend seltener, ebenfalls als Ätzfläche weniger wichtig. Dies ist umso auffallender, als sich diese Eigenschaft in der ganzen, mit Sylvin isostructurellen Gruppe wiederfindet. Nach den Untersuchungen A. Johnsens<sup>6</sup>) zerfallen die Alkalichloride nach ihrem Gleitverhalten in zwei Gruppen. Zu einer Gruppe Gleitfläche  $\{410\}$ , Gleitrichtung  $[4\bar{4}0]$  gehören: NaCl, KCl, KBr, RbCl,  $NH_4J$ , zu der zweiten Gruppe, für welche  $\{410\}$  als Gleitfläche, als Translationsrichtung aber [004] charakteristisch ist, die Salze:  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ , NaFl (bei gewöhnlicher Temperatur). In Übereinstimmung damit teilt Th. V. Barker<sup>7</sup>) die Alkalichloride nach anderen Eigenschaften, insbesondere nach ihrer Fähigkeit, miteinander orientierte Verwachsungen zu liefern, in folgende zwei Gruppen ein:

<sup>4)</sup> Über zonale Formentwickelung siehe: von Fedorow, diese Zeitschr., 32, 456.

<sup>2)</sup> Nach R. Brauns auch in der Natur durch Lösungsgenossen hervorgerufen.

<sup>3)</sup> Groth, Chem. Krystall. 1906, 1, 179.

<sup>4)</sup> Ebenda.

<sup>5)</sup> G. Linck, a. a. O.

<sup>6)</sup> A. Johnsen, N. Jahrb. f. Min. 1902, 2, 145. Ausz. diese Zeitschr., 89, 630.

<sup>7)</sup> Th. V. Barker, diese Zeitschr. 1908, 45, 1.

A) NaCl, KCl, RbCl, NaBr, KBr, RbBr, NaJ, KJ, RbJ, NH<sub>4</sub>J, KCN, RbCN.
B) NH<sub>4</sub>Cl, CsCl, NH<sub>4</sub>Br, CsBr, CsJ.

In der Gruppe B besitzt das Rhombendodekaëder große Wichtigkeit als Krystallfläche; von den in der Gruppe A zusammengefaßten, scheint diese Form nur an Steinsalzkrystallen (hexakisoktaëdrisch) eine dem Oktaëder annähernd gleiche Häufigkeit bezw. Wichtigkeit zu besitzen. An Steinsalzkrystallen von Starunia findet man neben dem Oktaëder auch das Rhombendodekaëder, auch gelingt es durch Züchtung der Krystalle aus mit Lösungsgenossen versetzten Steinsalzlösungen die Flächen [440] zu erhalten.

Es erscheint somit die Ansicht gerechtfertigt, daß der Grund der geringeren Häufigkeit der {110}- gegenüber den {111}-Flächen am Sylvin und den verwandten pentagonikositetraëdrischen Salzen in der Structur dieser Körper zu suchen ist.

Von den Deltoidikositetraëderflächen sind {244} und {344} die häufigsten.

Die Pentagonikositetraëder sind nach vorigem recht häufig, doch scheint, wegen der überaus großen Mannigfaltigkeit der Formen die Bildung dieser oder jener Fläche stark von Zufälligkeiten abhängig zu sein, und es scheint ihnen überhaupt keine größere Bedeutung zuzukommen. Manche von ihnen nähern sich einfachen Formen: {234}, {424}. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß nicht alle solche Flächen als Lösungsflächen angesehen werden können, wegen ihrer Ebenheit, scharfen Ausbildung, Reflexion und wegen der Abformungen, die sie an benachbarten Krystallen hervorgerufen haben. Es ist indessen einleuchtend, daß sich solche zum Teil aufgelöste

Krystallteile bei wieder erfolgendem Wachstum, d. i. Substanzabsatz, möglichst bald durch ebene Krystallflächen zu begrenzen streben, was zunächst

nur mit Flächen mit complicierten Indices gelingt.

Wichtiger als die Symbole dieser Flächen scheint das Verhältnis der rechten und linken Formen zueinander zu sein. Es ergibt sich, daß rechte Pentagonikositetraëder bei weitem überwiegen, ferner aber, daß rechte und linke Formen an demselben Krystall auftreten können. Ähnliches sehen wir an den von V. Goldschmidt und R. Schröder 1) beschriebenen Salmiakkrystallen vom Vesuv.

Vergleicht man die nach ihrer Häusigkeit geordnete Formenreihe mit der nach ihrer Wichtigkeit als Ätzslächen gebildeten (nach abnehmender Wichtigkeit) so sieht man, daß sie übereinstimmen: die häusigsten Formen sind zugleich primäre Ätzslächen, die Rangordnung von {110} steht in beiden der des Oktaëders nach; rechte Pentagonikositetraëder haben eine viel größere Bedeutung, als die linken.

<sup>1)</sup> V. Goldschmidt und R. Schröder, diese Zeitschr. 4908, 45, 221.

# 3. Enantiomorphe Formen an gleichartigen Krystallen und an symmetrischen Krystallarten.

Die Beobachtung, daß an Sylvinkrystallen rechte und linke Formen auftreten, führt zu folgender Betrachtung.

Gewendete Formen, welche man in der pentagonikositetraëdrischen Klasse als rechte und linke Gyroëder bezeichnet, können

- 4) an zwei verschiedenen Krystallarten aufgefunden werden, oder
- 2) an Krystallen derselben Art.

Die Erfahrung lehrt, daß sich oft eine der enantiomorphen Formen an Krystallen nur einer Art leichter ausbildet, die mit ihr enantiomorphe aber an Krystallen der anderen Art, sodaß ein Zusammenhang zwischen der Häufigkeit des Auftretens der gewendeten Formen und der »Art« der Krystalle vorhanden ist. Soweit unsere Mittel reichen, findet man auf correlaten Flächen der »rechten« und »linken« Formen an zwei enantiomorphen Krystallarten ein spiegelbildlich gleiches Verhalten, d. h. die Anordnung der das Verhalten des Krystalls darstellenden Vectoren, ist im allgemeinen symmetrisch gleich. Im zweiten Fall, d. h. an Krystallen derselben Art, z.B. an einem und demselben Krystall, ist das physikalische Verhalten der beiden enantiomorphen Formen im allgemeinen verschieden, nicht symmetrisch.

So sind z. B. an Krystallen des rechtsweinsauren Natrium-Kalium-Tetrahydrats sowohl das rechte {111} als auch das linke {111} Bisphenoïd bekannt, ebenso an Krystallen des linksweinsauren Salzes. Da es sich um einen optisch drehenden Körper handelt, ist es leicht die beiden Krystallarten und die vier Fälle auseinander zu halten. Dies ist stets auch für solche Substanzen der bisphenoïdischen Klasse noch leicht tunlich, welche zwar in der Lösung inactiv sind, im krystallisierten Zustande aber eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes (Krystalldrehung) zeigen. Wenn diese sich aber der Beobachtung entzieht, oder, was auch vorkommen mag, überhaupt nicht vorhanden ist, so ist eine Verwirrung leicht möglich; als Unterscheidungsmittel bleiben (eventuell unter verschiedenen Bedingungen auszuführende) Ätzversuche bezw. Beobachtung der Wachstumsgeschwindigkeiten. Die Trennung wird um so leichter, je ausgesprochener der Gegensatz im Verhalten der enantiomorphen Bisphenoïde ist.

An Krystallen des nur im krystallisierten Zustand optisch drehenden Natriumchlorats wurden correlate rechte und linke tetraëdrische Pentagondodekaëder noch niemals nebeneinander beobachtet.

In der pentagonikositetraëdrischen Klasse sind nun rechte und linke Krystallarten möglich, und an beiden sind rechte und linke Gyroëder durch das Parametergesetz als Krystallflächen zugelassen. Die Flächen eines rechten Pentagonikositetraëders, welche an rechten und linken Krystallen auftreten, haben dieselben Indices mit demselben Vorzeichen und in derselben

226 St. Kreutz.

Reihenfolge, trotzdem sie im physikalischen Verhalten Unterschiede zeigen müssen. Dasselbe gilt auch für linke Gyroëder. Die rein geometrische Bezeichnungsweise reicht also hier nicht aus, um verschiedene Gegenstände auseinander zu halten, was jedenfalls auf eine Unzulänglichkeit der üblichen Bezeichnungsweise hinweist. Hierzu ist noch zu erinnern, daß die Körper optisch inactiv sein können und daß sogar die Krystalle die Erscheinung der Circularpolarisation nicht immer hervorrufen, wie dies eben z. B. beim Sylvin der Fall zu sein scheint.

Da nun die Ätzfiguren auf den entsprechenden Flächen zweier Krystallarten, auch auf den Flächen der Grenzformen, nur spiegelbildlich gleich zu sein pflegen, so z. B. auf den Würfelflächen des Natriumbromats oder auf den Prismenflächen eines Rechts- und eines Linksquarzes, so wäre zu erwarten, daß, da an der gewöhnlichen Krystallart des Sylvins auf  $\{100\}$  meistens durch rechte Gyroöder gebildete Ätzfiguren entstehen, für die hypothetische enantiomorphe Modification (Art) Ätzgrübchen charakteristisch wären, welche im entgegengesetzten Sinne von der Würfelkante gedreht sind (nach links,  $\alpha < 45^{\circ}$ ). Es konnte indessen ein solcher Gegensatz nicht beobachtet werden, und somit scheinen alle bisher untersuchten Sylvinkrystalle derselben Krystallart anzugehören. —

Da auch Krystalle beobachtet wurden, welche linke Gyroëder zeigen, so war der Gedanke naheliegend, daß eben hier die zweite, correlate Krystallart vorliegt; daß dies aber nicht der Fall ist, geht aus Folgendem hervor:

- 4) Linke Gyroëder treten an Krystallen auf, welche zugleich rechte Gyroëder zeigen; beide enantiomorphe Gyroëderarten schließen einander demnach nicht aus. Es ist dabei an Zwillingsdurchwachsungen nicht zu denken.
- 2) Die Häufigkeit der beiden Gyroëderarten ist sehr verschieden, die linken sind selten, sodaß man auf ihre physikalische Ungleichwertigkeit schließen muß.
- 3) Es wurden die Spaltflächen eines, ein linkes Pentagonikositetraëder aufweisenden Krystalls geätzt; die Ätzgrübehen waren, so wie gewöhnlich, nach rechts von den Hexaëderkanten ( $\alpha < 45^{\circ}$ ) gedreht.
- 4) Auch auf Spaltslächen der »gewöhnlichen« Krystalle, die sich mit meistens nach rechts gedrehten Ätzgrübchen bedecken, wurden, wenn auch selten, auch nach links gedrehte ( $\alpha < 450$ ) Grübchen beobachtet. In der Seltenheit der letzteren Figuren muß der Ausdruck der Ungleichwertigkeit der geometrisch enantiomorphen Formen gesehen werden.

Dieses Verhalten führt zum Schluß, daß auch die Krystalle von Kałusz von derselben Art sind, wie die künstlichen Kaliumchloridkrystalle, und daß wir hier nur von dem Auftreten rechter und linker Formen sprechen dürfen. Ob eine zweite, correlate, bisher nur auf Grund von Analogie-

schlüssen mit Krystallen anderer Körper angenommene Krystallart in diesem Fall bei geeigneten Bedingungen sich bilden kann, darüber läßt sich vorläufig nichts aussagen.

### 4. Über den Structurtypus des Sylvins<sup>1</sup>).

Die Unterscheidung zweier Gyroëderflächen, welche zwei geometrisch congruenten Pentagonikositetraëdern (also derselben Form) angehören, aber an zwei Krystallarten auftreten, kann, wenn die Drchung der Polarisationsebene fehlt und wenn sich enantiomorphe Formen nicht gegenseitig ausschließen, unter Umständen schwierig werden; zur Präzisierung der Begriffe und zur Fassung der Unterschiede im Verhalten zweier enantiomorpher Formen, wenn sie an 1) zwei Krystallarten und 2) an derselben Krystallart auftreten, können die geometrischen Structurmodelle, d. h. die Modelle der regelmäßigen Punktsysteme, mit Vorteil angewendet werden. Freilich müssen dabei alle der Theorie der Krystallstructur zugrunde liegende Annahmen ebenfalls gemacht werden.

Schon unter den einfachen (Jordan-Sohneke'schen) Punktsystemen liegen enantiomorphe, zueinander nur spiegelbildlich gleiche vor, welche den Bau zweier correlater Krystallarten darstellen können. Serien von Gitterebenen, welche den Flächen einer Form parallel sind, entsprechen dann notwendig solche von spiegelbildlich gleicher Beschaffenheit und Anordnung in dem symmetrisch gleichen Punktsystem, welche den Flächen des enantiomorphen Polyëders zugeordnet sind.

Betrachtet man dagegen die Gitterebenenscharen, welche den Flächen der beiden enantiomorphen Formen parallel sind, in einem und demselben Punktsystem, so findet man bei geeigneter Wahl des Systems, Unterschiede in den Abständen der aufeinanderfolgenden Reticularebenen.

Auf der Verschiedenheit des Verhaltens der beiden Gitterebenensysteme stützt sich E. Sommerfeldt<sup>2</sup>) bei der Deutung der von A. Copaux beobachteten Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit der rechten und linken Modificationen enantiomorpher Körper.

Die Zuordnung eines bestimmten Punktsystems zu einem Formentypus kann, auch wenn man sich auf den Standpunkt der Structurtheorie stellt,

<sup>4)</sup> Von einem anderen Standpunkt haben sich mit der Structur des Sylvins J. Beckenkamp (diese Zeitschr. 1901, 34, 605) und W. Barlow und W. J. Pope (Transact. of the Chem. Soc. 1907, 91, 1150) beschäftigt. Da das hexagonale Jodsilber dem Sylvin nahesteht, so vermutet Beckenkamp bei diesem Mineral den oktaedrischen Typus und bringt damit das Verhalten gegen einseitigen Druck in Zusammenhang. Die englischen Forscher gehen vom Princip der dichtesten Kugelpackung aus und suchen die entsprechende Anordnung für ein Gemenge zweier Kugelarten von nur wenig verschiedenem Radius aus.

<sup>2)</sup> E. Sommerfeldt, Tschermak's Min.-petr. Mitt. 1910, 29, 353.

bei der Unkenntnis der Mechanik des Wachstumprocesses nur mit größtem Vorbehalt geschehen; immerhin scheint ein Versuch, das mit den Beobachtungen am besten im Einklang stehende regelmäßige Punktsystem aufzusuchen gestattet. Als Anhaltspunkte können dabei im Fall des Sylvins folgende Eigenschaften verwendet werden:

1) Symmetrie der Sylvinkrystalle, 2) Spaltbarkeit, 3) Rangordnung der Krystallformen, a) nach ihrer Häufigkeit, b) nach dem Verhalten bei der Ätzung, 4) die Abwesenheit des optischen Drehungsvermögens. — Die einfachen Schiebungen nach Gleitflächen, welche, wie O. Mügge<sup>1</sup>) gezeigt hat, bei der Aufsuchung des zugrunde liegenden Raumgitters eine hervorragende Wichtigkeit besitzen, und in gewissen Fällen manche Structurarten ausschließen, gestatten hier structurell zusammenhängende Körper zu erkennen.

Das einfache kubische Raumgitter, welches als Spezialfall einer Reihe von kubischen, C. Jordan-Sohncke'schen regelmäßigen Punktsystemen betrachtet werden kann, gibt von der hier sehr vollkommenen Spaltbarkeit nach {100} Rechenschaft; jedoch 1) es erscheint die sich bei Annahme eines einfachen Raumgitters ergebende Notwendigkeit, die volle Symmetrie der pentagonikositetraëdrischen Klasse den Bausteinen zuzuschreiben, unwahrscheinlich, ferner 2) es stimmt die aus der Beobachtung sich ergebende Rangordnung der Formen mit der nach abnehmender Flächendichtigkeit geordneten Reihe von Gitterebenen nicht überein. Die Flächendichtigkeit des Rhombendodekaëders ist nämlich größer als die der Oktaëderflächen; die Flächeninhalte der Elementarparallelogramme der einzelnen Flächen bilden folgende Reihe:

$$J^{2}\{100\} = 1$$
,  $J^{2}\{110\} = 2$ ,  $J^{2}\{111\} = 3$ ,  $J^{2}\{211\} = 6$ ,

Wir wenden uns also zu den einfachen, aus lauter congruenten Massenpunkten gebauten Sohncke'schen regelmäßigen Punktsystemen.

4) Wegen der Symmetrie des Sylvins, welche sich durch die Drehungsgruppe 2):  $A_{(x)} = A_{(y)} = A_{(y)}$  charakterisieren läßt, kommen von den kubischen  $\frac{2\pi}{4}$ , 0

Systemen höchstens acht Punktsysteme in Betracht. Sie sind durch folgende Deckbewegungen charakterisiert:

<sup>4)</sup> O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. usw. (4904), Beil.-Bd., 14, 289. Ausz. diese Zeitschr. 37, 634.

<sup>2)</sup>  $A_{(x)}_{2\pi\atop 4,0}$  ,  $A_{(y)}_{2\pi\atop 4,0}=A_x$  (4)  $A_y$  (4) (Voigt) sind zwei in der Richtung der

Axen xx' und yy' verlaufende Axen.  $\vartheta$  ist die charakteristische Deckschiebung des Systems,  $\left(\frac{\vartheta}{2}, \frac{\vartheta}{2}, \frac{\vartheta}{2}\right)$  bezw.  $\left(\frac{\vartheta}{2}, \frac{\vartheta}{2}, 0\right)$  bedeutet eine Translation, deren drei in die Richtung der vierzähligen Axen fallende Componenten durch die drei in Klammern eingeschlossenen Größen gegeben sind.

4) 
$$A_{(x)}$$
,  $A_{(y)}$ ,  $A_{(y)}$ ,  $A_{(y)}$ ,  $A_{(y)}$  (bei Sohncke: 59)

2) 
$$A_{(x)} = A_{(x)} + A_{(y)} = A_{(y)} = A_{(y)} = A_{(x)} = A$$

3) 
$$A_{(x)}$$
,  $A_{(y)}$ ,  $(9, (\frac{9}{2}, \frac{9}{2}, 0))$  (S. 61)

$$4) \ \ A_{(x)} \ \ , \ \ A_{(y)} \ \ , \ \ A_{(y)} \ \ , \ \ \mathcal{P}, \ \left(\frac{\vartheta}{2}, \frac{\vartheta}{2}, \frac{\vartheta}{2}\right) \ \ (S. \ \ 62)$$

5) 
$$A_{(x)}$$
 ,  $A_{(y)}$  ,  $A$ 

6) 
$$A_{(x)}$$
,  $A_{(y)}$ ,  $A_{(y)}$ ,  $\vartheta$ ,  $\vartheta$ , (S. 64)

7 und 8) 
$$A_{(x)}$$
,  $A_{(y)}$ ,  $A_{(y)}$ ,  $\vartheta$ ,  $\vartheta$ , (S. 65 u. 66)

2) Die Spaltbarkeit erfolgt gemäß der üblichen Annahme nach Gitterebenen, welche von gleichartigen parallelen Schichten den größten Abstand und die größte Reticulardichtigkeit haben. Es sollen also, wegen der Spaltbarkeit nach {400}, vor allem diejenigen Punktsysteme berücksichtigt werden, welche sich durch Ineinanderstellung mehrerer einfacher hexaëdrischer Raumgitter ableiten lassen, da bei diesen die Entfernung der benachbarten, aus parallel gestellten Massenpunkten bestehenden Schichten {400} die größte ist und die Bedingung des größten Abstandes für Schichten dicht gedrängter, verschiedenen Teilsystemen angehörender Gitterebenen am leichtesten erfüllt sein kann.

Die Punktsysteme 2) und 4) haben ein rhombendodekaëdrisches, die Systeme 3) und 4) ein oktaëdrisches Grundgitter, kommen also von diesem Standpunkte kaum in Betracht. Von den übrigen Punktsystemen sind alle, mit Ausnahme des kubischen 24-Punktnersystems 4) (59) Schraubensysteme; solche sind aber bei einem, nach drei zueinander senkrechten Ebenen vollkommen spaltbaren Körper nicht anzunehmen.

Zwischen zwei nächsten, parallel  $\{100\}$  gelagerten Gitterebenen eines und desselben hexaëdrischen Raumgitters ist eine Anzahl von Reticularebenen eingeschaltet, welche Gittern von anderer Orientierung angehören. Jedes von diesen Punktsystemen besteht aus 24 Raumgittern, von den 24 zu  $\{100\}$  parallelen Reticularebenen fallen aber in einzelnen Punktsystemen mehrere in eine Ebene zusammen. Aus dem Vorhandensein der charakteristischen, zu  $\{100\}$  senkrechten Axe  $A_{\alpha}$ ,  $\beta$  folgt, daß sich im System 1) Serien aus 6, im System 5) aus 12, und in den Systemen 7) und 8) aus 24 verschiedenen orientierten parallelen Gitterebenen periodisch wiederholen.

Es schieben sich also zwischen zwei nächste durch gleichorientierte Massenpunkte bestimmte Ebenen im Punktsystem 4) nur 5, im System 5) 14 und in den Systemen 7) und 8) 23 Gitterebenen ein, woraus ersichtlich, daß das Punktsystem 4) (59), von diesem Standpunkte betrachtet, am besten zur Darstellung der Bauanordnung der Sylvinkrystalle geeignet erscheint.

Die Schiebung nach der Gleitsläche (101) erfolgt nach O. Mügge 1) in der Richtung der Oktaëderkante [(111): (111)], im Gegensatz zum Ammoniumbromid.

3) Die große Bedeutung des Oktaëders als Krystallform führt zu der Ansicht, daß seine Flächendichtigkeit größer ist als die des selteneren Rhombendodekaëders.

Wenn man mit F. Becke<sup>2</sup>) die primären Ätzslächen als Flächen mit größter Punktdichtigkeit ansieht, so führt hier die Ätzmethode zu demselben Resultat.

Der Begriff der Flächendichtigkeit ist in einem regelmäßigen Punktsystem weniger einfach als in einem einfachen Raumgitter, da man hier Systeme von parallelen Gitterebenenscharen hat, und die Punktdichtigkeit der einzelnen Ebenen, welche eine sich periodisch wiederholende Scharbilden, eine verschiedene sein kann.

Die oben erwähnte Eigenschaft, daß die demselben Flächencomplex zugeordneten Gitterebenen verschiedene Dichtigkeit besitzen können, hat zur Folge, daß es öfters unmöglich ist, sich ein Urteil zu bilden, welche von zwei Gitterebenenscharen eine wichtigere Fläche vorstellen soll. Die Wichtigkeit einer Fläche müßte ferner auch von der gegenseitigen Lage der einzelnen zueinander parallelen Gitterebenen abhängig sein; doch lassen sich vorläufig über die Art der Abhängigkeit nicht einmal präzisere Annahmen machen. Nur wenn die einzelnen Gitterebenen in einer Ebenenschar zusammenfallen und somit die Flächendichtigkeit der einzelnen Ebenen erhöht wird, ist die Annahme über die höhere Rangordnung dieser Schar plausibel.

Im Punktsystem 1) fallen nun stets je vier zu (100), je zwei zu (110), und je drei zu den Flächen der Form (111) parallele Gitterebenen in eine Ebene zusammen, wie sich dies direct aus dem Vorhandensein der 4-, 2-bezw. 3-zähligen Drehungsaxen ergibt. Die Flächendichtigkeiten der wichtigsten Formen bilden hier folgende Reihe:

δ {400}	δ {111}	δ {110}
4	$\sqrt{3}$	$1/\overline{2}$
oder 1	0,433	0,353

<sup>4)</sup> O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1898, 1, 145. Ausz. diese Zeitschr. 23, 169.

<sup>2)</sup> F. Becke, Tschermak's Min.-petr. Mitt. 4886, 7, 200. Ausz. diese Zeitschr. 12, 287.

Unter Flächendichtigkeit wird die Anzahl der in der Flächeneinheit vorhandenen Punkte verstanden: die angeführten Zahlen sind natürlich nur Verhältniszahlen.

In einem einfachen Raumgitter ist die Netzdichtigkeit  $\delta$  dem Flächeninhalt des Elementarparallelogramms der betreffenden Gitterebene umgekehrt proportional:  $\delta = \frac{4}{J(hkl)}$ .

Die Flächendichtigkeit ist im System 1) im allgemeinsten Fall, wenn keine speciellen Annahmen gemacht werden, für alle zu {100}, bezw. {111} oder {110} parallelen Ebenen dieselbe, trotzdem die Punktverteilung in den einer sich periodisch wiederholenden Serie angehörenden Ebenen im allgemeinen eine verschiedene ist.

Es ergibt sich also, daß die Netzdichtigkeit der wichtigsten Ebenen im kubischen 24-Punktnersystem, nach abnehmenden Werten geordnet, dieselbe Reihe bildet, wie die nach ihrer Rangordnung aufgezählten Krystallformen: das Oktaöder steht vor dem Rhombendodekaöder. — Zum Vergleich seien die Netzdichtigkeiten der betreffenden Flächen in einem einfachen hexaödrischen Raumgitter angeführt:

Es wurden schon vorher auf die wahrscheinliche Analogie in der Krystallstructur des Sylvins und des Steinsalzes hingewiesen. Beim Steinsalz ist aber das Rombendodekaëder eine recht häufige Form. Soll nun das Punktsystem 4) die Symmetrie der hexakisoktaëdrischen Classe: C,  $A_x^{(4)}$ ,  $A_y^{(4)}$  besitzen, so muß der Constructionspunkt in eine Symmetrieebene der Axenschar verlegt werden. Setzt man ihn in eine der Ebenen, welche die zwischen den vierzähligen Axen gebildeten Winkel halbieren (Rhombendodekaëderebenen), so zeigen die eine sich periodisch wiederholende Serie bildenden Ebenen im allgemeinen Fall folgende Dichtigkeiten:

Es läßt sich hier kaum ersehen, welche von den Formen, das Oktaöder oder Rhombendodekaöder den Vorrang besitzen soll. Auch in der Häufigkeit des Auftretens ist zwischen diesen Flächen kein merklicher Unterschied vorhanden.

Würde man den Constructionspunkt in eine durch die vierzähligen Axen bestimmte Ebene verlegt haben, so würde man für die zu {111} parallelen Ebenen des Systems eine größere Dichtigkeit als für die zu {110} parallelen erhalten.

- $\{100\}$  4.4.8.4.4
- $\{110\}$  1,414.2,828.1,414.2,828.2,828.1414.2,828.1,414
- $\{411\}$  3,464 . 3,464 . 3,464 . 3,464

Die vorstehende Discussion ergibt, daß die Flächendichtigkeitsverhältnisse im regelmäßigen Punktsystem 1) in keinem principiellen Widerspruch mit der Zuordnung dieses Systemes zu dem Sylvin stehen. Es sollte nur dies gezeigt werden; um weiter auf diese Verhältnisse einzugehen, wäre es erforderlich, über die relativen Punktentfernungen specielle Annahmen zu machen, was vorläufig ohne Willkür nicht tunlich erscheint.

Nach E. Sommerfeldt's 1) Auffassung stellen die sogenannten anomalen Ätzfiguren die wahre Flächensymmetrie vor. Es wird angenommen, daß für die Form der Ätzfiguren schon die äußerst kleinen Flächenbereiche bestimmend sind und sogar eine einzige Gitterebene ausschlaggebend ist.

In den Schraubensystemen 4), 5) und 6) des kubischen Systems ist nun die Anordnung der Punkte in einzelnen zu {100} parallelen Ebenen nach einer zweizähligen Drehungsaxe symmetrisch, diese Flächen besitzen also eine geringere Symmetrie als die Würfelebenen des Sylvins.

Regelmäßig vorkommende, »anomale« Ätzgrübchen sind hier nicht vorhanden. Die manchmal (selten) zu beobachtenden Verzerrungen der Grübchen, disymmetrische Kantenabstumpfung der Ätzformen usw. erklären sich hier durch ungleichmäßige Einwirkung des Ätzmittels an verschiedenen Stellen, wodurch, wie früher besprochen, die Form der Ätzgrübchen Schwankungen unterliegt.

4) Die Drehung der Polarisationsebene in Krystallen wird gewöhnlich zum Teil mit schraubenartigem Aufbau in Beziehung gebracht. Da man im Sylvin keine Drehung beobachtet, so ist auch zur Annahme eines solchen kein Anlaß gegeben.

Aus dieser Discussion ergibt sich, daß sich das kubische 24-Punktnersystem dem Formencomplex des Sylvins am einfachsten zuordnen läßt.

Nach der Auffassung von P. Groth müßten also die Atome K und Cl im Verhältnis 4:4 solche regelmäßige Punktsysteme bilden.

Im Folgenden wird noch besprochen, worin sich der Unterschied in der Beschaffenheit der rechten und der correlaten linken Formen bei Annahme eines solchen Structurmodelles ausdrückt.

Man bekommt eine Vorstellung von der Punktanordnung in dem Punktsystem 1) wenn man in einem einfachen hexaëdrischen Raumgitter jeden Punkt durch eine aus 24 Punkten bestehende Gruppe ersetzt; diese

<sup>4)</sup> E. Sommerfeldt, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie, 23, 26.

Ihre genauere Lage bezw. gegenseitige Entfernung wäre ein Charakteristicum der Substanz; darüber aber dürfen wir noch keine Annahmen machen. Es muß noch daran erinnert werden, daß die Einteilung bezw. Zusammenfassung der Punkte in diese 24-Punktnergruppen eine willkürliche ist und keine physikalische Bedeutung zu haben braucht.

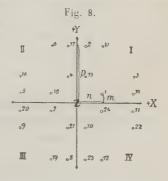
Als Krystallflächen gelten nun nicht beliebige, durch irgend drei Punkte gelegte Ebenen, sondern nur Gitterebenen, welche durch Punkte eines und desselben Raumgitters bestimmt sind; nur solche befriedigen nämlich das Postulat, daß eine Krystallsläche in ihrer ganzen, unbeschränkt gedachten Ausdehnung gleichmäßig mit Punkten besetzt sein muß (Homogenität der Krystallflächen). Einer Gyroëderfläche entspricht eine Ebenenschar, in welcher sich im allgemeinen Serien von 24 Gitterebenen periodisch wiederholen. Um den Unterschied in den Flächen eines rechten und eines linken Gyroëders zu präzisieren, genügt es, Ebenen, welche den Flächen zweier correlater Pentagonikositetraëder parallel sind, durch die Punkte einer der erwähnten 24-Punktnergruppen zu führen und die gegenseitige Lage der je eine parallele Ebenenschar bildenden Gitterebenen zu untersuchen. Da in einem einfachen hexaëdrischen Raumgitter kein Unterschied in der Punktverteilung auf einer Fläche eines rechten und einer zu ihr nach einer Symmetrieebene symmetrischen Fläche eines linken Pentagonikositetraëders vorhanden, die Netzdichtigkeit der beiden Flächenarten also dieselbe ist, so muß der Unterschied der Flächenarten im allgemeinen in der Art der Aufeinanderfolge der parallelen Gitterebenen liegen.

rebenen liegen. Man beziehe eine durch die Deckbewegungen:  $A_{(x)}$   $A_{(y)}$  erzeugte  $\frac{2\pi}{4}$ , 0

24-Punktnergruppe auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem, die vierzähligen Drehungsaxen seien die Coordinatenaxen. Die Coordinaten des

Punktes 1 seien  $\{n, m, p\}$ ; die der übrigen, der Gruppe zugehörenden ergeben sich durch cyclische Vertauschung der Buchstaben resp. Änderung des Vorzeichens (s. Fig. 8, welche die Projektion einer solchen Punktgruppe auf eine Coordinatenebene vorstellt).

Es seien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  die Richtungswinkel bezw. in (1) direkt die Richtungscosinus der vom Coordinatenanfang auf eine Gitterebenenschar des Punktsystems geführten Normale. Die Gleichungen der 24 Gitterebenen



welche durch die Punkte gehen, die in den durch I.—VIII. bezeichneten Oktanten des Coordinatensystems liegen, sind:

I. 
$$\begin{cases} \pm n\alpha + m\beta + p\gamma - l_1 = 0 \\ \pm m\alpha + p\beta + n\gamma - l_2 = 0 \\ \pm p\alpha + n\beta + m\gamma - l_3 = 0 \end{cases}$$
III. 
$$\begin{cases} \mp n\alpha - m\beta + p\gamma - l_7 = 0 \\ \mp m\alpha - p\beta + n\gamma - l_8 = 0 \\ \mp p\alpha - n\beta + m\gamma - l_9 = 0 \end{cases}$$
IV. 
$$\begin{cases} \pm m\alpha + n\beta + p\gamma - l_4 = 0 \\ \mp p\alpha + m\beta + n\gamma - l_5 = 0 \\ \mp n\alpha + p\beta + m\gamma - l_6 = 0 \end{cases}$$
IV. 
$$\begin{cases} \pm m\alpha - n\beta + p\gamma - l_{10} = 0 \\ \pm p\alpha - m\beta + n\gamma - l_{11} = 0 \\ \pm n\alpha - p\beta + m\gamma - l_{12} = 0 \end{cases}$$
V. 
$$\begin{cases} \pm n\alpha + p\beta - m\gamma - l_{13} = 0 \\ \pm p\alpha + m\beta - n\gamma - l_{14} = 0 \end{cases}$$
VII. 
$$\begin{cases} \pm n\alpha - p\beta - m\gamma - l_{19} = 0 \\ \mp n\alpha - n\beta - p\gamma - l_{20} = 0 \\ \mp m\alpha - n\beta - p\gamma - l_{21} = 0 \end{cases}$$
VII. 
$$\begin{cases} \pm p\alpha - n\beta - m\gamma - l_{20} = 0 \\ \pm m\alpha - n\beta - p\gamma - l_{21} = 0 \end{cases}$$
VIII. 
$$\begin{cases} \pm p\alpha - n\beta - m\gamma - l_{23} = 0 \\ \pm m\alpha - p\beta - n\gamma - l_{23} = 0 \end{cases}$$

$$\pm m\alpha - p\beta - n\gamma - l_{23} = 0 \\ \pm m\alpha - p\beta - n\gamma - l_{23} = 0 \end{cases}$$

$$\pm m\alpha - p\beta - n\gamma - l_{23} = 0 \\ \pm n\alpha - m\beta - p\gamma - l_{24} = 0 \end{cases}$$

Ist der Winkel  $\alpha < \beta < \gamma$ , so entsprechen die Gleichungen (1) mit dem oberen Vorzeichen im allgemeinen Fall einer Fläche eines linken Gyroëders; berücksichtigt man das untere Vorzeichen, so sind es Gleichungen einer Ebenenschar, welche einer Fläche eines rechten Pentagonikositetraëders zugeordnet ist. Betrachtet man nun die Abstände  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  . . .  $\delta_{23}$  der einzelnen Gitterebenen, indem man sich in der Richtung der Flächennormale eines linken Gyroëders und in der zu ihr nach einer Coordinatenebene symmetrischen Richtung (Flächennormale eines rechten Gyroëders), bewegt, so findet man eine verschiedene Aufeinanderfolge (d. h. verschiedene Abstände) der Gitterebenen, und hierin drückt sich die Ungleichwertigkeit beider Ebenen aus; man ersieht ferner, daß diese Aufeinanderfolge in einer Richtung und in einer zu der symmetrisch verlaufenden entgegengesetzten Richtung dieselbe ist. Dies entspricht der Eigenschaft, daß die Gegenfläche einer Pentagonikositetraëderfläche dem correlaten Pentagonikositetraëder angehört. So hat man, bei Annahme eines linken Gyroëders:

Die Abstände der Ebenen, welche einer Fläche eines enantiomorphen rechten Gyroëders entsprechen, sind:

Es ist also: 
$$\delta_1 = \delta'_{23}$$
,  $\delta_2 = \delta'_{22}$  usw.

Der Umstand, daß die Art der Aufeinanderfolge der Gitterebenen schon nach der Theorie physikalische Unterschiede der entsprechenden Flächen hervorrufen muß, schränkt die Bedeutung der Flächendichtigkeit zur Beurteilung der Wichtigkeit einer Fläche etwas ein: die Flächendichtigkeit der einzelnen Schichten ist nämlich hier, im allgemeinen Fall, für die den correlaten Flächen zugeordneten Ebenenscharen die gleiche. Nur wenn der Schichtabstand zweier Ebenen in einer Schar = 0 wird, werden die Flächendichtigkeitsverhältnisse geändert.

Die Gleichungen (1) vereinfachen sich bei specieller Lagerung der Gitterebenen. Ist einer der Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ , so hat man eine Tetrakishexaëderfläche. Ist z. B.  $\beta = 90$ , so hat man:

I. 
$$\begin{cases} \pm n\alpha + p\gamma = l^{1} \\ \pm m\alpha + n\gamma = l_{2} \\ \pm p\alpha + m\gamma = l_{3} \end{cases}$$
III. 
$$\begin{cases} \mp n\alpha + p\gamma = l_{7} \\ \mp m\alpha + n\gamma = l_{8} \\ \mp p\alpha + m\gamma = l_{9} \end{cases}$$
II. 
$$\begin{cases} \mp m\alpha + p\gamma = l_{4} \\ \mp p\alpha + n\gamma = l_{10} \end{cases}$$
IV. 
$$\begin{cases} \pm m\alpha + p\gamma = l_{10} \\ \pm p\alpha + n\gamma = l_{11} \\ \pm n\alpha + m\gamma = l_{12} \end{cases}$$

Den Gitterebenen, welche durch die im I. Oktanten liegenden Punkte gelegt wurden, stehen nach der Ebene  $(Z\,Y)$  symmetrische gegenüber, welche einem correlaten Gyroëder angehören und durch die im III. Oktanten sich befindenden Punkte hindurchgehen und welche voneinander denselben Abstand, wie jene haben. Analog verhalten sich die Ebenen, welche durch Punkte des II. und IV. Oktanten gelegt wurden. Die nach  $(Z\,Y)$  usw. symmetrisch verlaufenden Ebenen müssen sich also gleichartig verhalten.

Entsprechen die untersuchten Ebenenscharen den Flächen eines Deltoidikositetraëders (hhl) und (hhl), d. h. wenn  $\alpha=\beta$  ist, so findet man ebenfalls zu jeder Gitterebene eine zweite, welche eine nach einer der Coordinatenebenen [hier (ZY)], genau symmetrische Lage annimmt. So entspricht einer Ebene, welche durch einen Punkt im I. Oktanten gelegt wurde, eine nach (ZY) symmetrische, durch einen Punkt im zweiten Oktanten geführte Ebene und ähnlich verhalten sich die Punkte des II. und III., III. und IV., IV. und I. Oktanten.

Ist schließlich  $\alpha=\beta=\gamma$ , so wird je ein Tripel der Gleichungen (4) identisch, einer durch Punkte im I. oder II. Oktanten gelegten Ebene entsprechen symmetrische, welche durch Punkte des II. bezw. des IV. Oktanten bestimmt werden.

Der durch die Symmetrie der Klasse:  $A_x^{(4)}$   $A_y^{(4)}$  geforderten physikalischen Gleichwertigkeit aller Flächen eines geometrischen Tetrakishexaëders, Deltoidikositetraëders und eines geometrischen Oktaëders von der üblichen

Stellung wird also im Punktsystem durch gleiche Verteilung bezw. gleiche Abstände der diesbezüglichen aufeinander folgenden Gitterebenen Rechnung getragen. Nur den Flächen eines geometrischen Hexakisoktaëders sind Ebenenscharen zugeordnet, welche in verschiedenen Abständen aufeinander folgen, je nachdem sie den Flächen eines der enantiomorphen, des rechten oder linken Halbflächners parallel sind.

Die hier erörterten Verhältnisse, sowie die früher erwähnte Punktanordnung, lassen sich mühelos übersehen, mit Hilfe der Modelle der regelmäßigen Punktsysteme, welche sich im mineralogischen Institut der Universität München befinden.

## 5. Bemerkungen über die Structurverhältnisse der Natriumchloratkrystalle.

Bei Gelegenheit der Besprechung correlater Krystallarten und correlater Krystallformen muß eine interessante Untersuchung von H. Copaux 1) Erwähnung finden, da das in ihr berührte Problem für structurtheoretische Anschauungen eine hervorragende Wichtigkeit besitzt. Copaux fand in der Löslichkeit oder Lösungsgeschwindigkeit, bezw. in der Wachstumsgeschwindigkeit der linken und rechten Krystalle des Kaliumsilicowolframats und des Natriumchlorats Unterschiede und zieht hieraus den Schluß, daß überhaupt die beiden enantiomorphen Krystallarten der mit Drehungsvermögen begabten Körper zueinander im Verhältnis der Dimorphie stehen. Da hier aber im optischen und pyroëlektrischen Verhalten spiegelbildliche Gleichheit herrscht und im specifischen Gewicht usw. kein Unterschied bisher angetroffen wurde, so versucht E. Sommerfeldt<sup>2</sup>) den Versuchsergebnissen von Copaux eine andere Deutung zu geben. Er macht darauf aufmerksam, daß bei Annahme nur eines Punktsystems für beide Krystallarten rechte und correlate linke Formen als Krystallslächen möglich sind, daß jedoch dann »correlate Hemiëder beträchtliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Flächendichte aufweisen« können. Er nimmt also für beide Krystallarten nur ein Punktsystem an, und die Unterschiede in der Flächendichtigkeit der den correlaten Formen entsprechenden Systemebenen würden sich durch die verschiedene Lösungsgeschwindigkeit der betreffenden Flächen verraten. Es würde dann »z. B. dem Natriumchlorat nur ein rechtes, oder nur ein linkes Schraubensystem entsprechen«. Die Contur eines Rechtsquarzes

<sup>4)</sup> H. Copaux, Über eine Ungleichheit in den Eigenschaften der beiden Modificationen (der rechten und der linken) des Kaliumsilicotungstats, sowie überhaupt der mit Krystallrotationsvermögen begabten Körper. — Bull. Soc. franç. de Min. 1940, 33, 462—173 und Compt. Rend. 1940, 475.

<sup>2)</sup> E. Sommerfeldt, Über die Structur enantiomorpher Krystalle. Tschermak's Min.-petr. Mitt. 4940, 29, 353.

wie eines Linksquarzes lassen sich um das Modell eines rechten zusammengesetzten (nach Sohncke: »abwechselnden«) Dreipunktschraubensystems beschreiben. Der Unterschied, welcher nach seiner Auffassung zwischen der rechten und linken Krystallart besteht, ist im Nachtrag angedeutet. Er würde in der Anordnung dickerer, nicht molekularer Schichten liegen; »die Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten kann in beiden Fällen übereinstimmend sein«. Da in beiden Fällen die Punktanordnung nach demselben Punktsystem (z. B. nach dem rechten) erfolgen würde, so würde eigentlich nur eine Krystallart vorhanden sein, trotzdem der Drehungssinn entgegengesetzt wäre.

Die hier aufgeworfene Frage scheint mir nicht nur für die Structurtheorie eine besondere Wichtigkeit zu haben, und in der Hoffnung, daß eine Betrachtung bezw. Beleuchtung des Problems von verschiedenen Seiten nur nutzbringend werden kann, gestatte ich mir an die erwähnten Beobachtungen bezw. ihre Deutung folgendes anzuknüpfen.

Die Annahme, daß sich der Bau zweier chemischer Antipoden, einer rechten und einer linken, welche schon im gelösten Zustande die Polarisationsebene des Lichtes drehen, im krystallisierten Zustande durch zwei nur spiegelbildlich gleiche Punktsysteme veranschaulichen läßt, ist außerordentlich naheliegend, insbesondere wenn man den Gegensatz der enantiomorphen Krystallformen mit dem Drehungsinn im Auge behält. Dieser Standpunkt wurde von P. Groth¹) angenommen, welcher den Pasteurschen Satz in folgender Weise ausdrückt: »die beiden optischen Antipoden einer optisch activen Verbindung besitzen enantiomorphe Krystallstructur. Dieselben zeigen daher Gleichheit sämtlicher scalarer Eigenschaften (Dichte, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Lösungs- und Verbrennungswärme usw.) ebenso der optischen und anderer Ellipsoïdeigenschaften, sowie der Spaltbarkeit und Elasticität; endlich sind die Krystallwinkel beider Körper die gleichen, während die Krystallformen zueinander im Verhältnisse der Enantiomorphie stehen«.

Die Ausführungen von Sommerfeldt kämen also vor allem für solche Substanzen in Betracht, welche nur im krystallisierten Zustande, nicht aber in gelöster Form optisch drehend sind, wie Quarz, Natriumchlorat usw. (Krystalldrehung). Hier stößt man tatsächlich auf eine Schwierigkeit; es läßt sich nämlich nicht einsehen, wie zwei nur spiegelbildlich gleiche Punktsysteme für eine und dieselbe Molekülart (Substanz) dieselben Gleichgewichtsbedingungen vorstellen sollen, wenn man den Molekülen kein nach einer Ebene symmetrisches Verhalten zuschreiben will.

A. Fock<sup>2</sup>) nimmt deswegen auch für solche Körper zwei Molekülarten an. Die Schwierigkeit wird in der Groth'schen Fassung der Theorie,

<sup>4)</sup> P. Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie 4904, 73.

<sup>2)</sup> A. Fock, diese Zeitschr. 1910, 48, 170.

238 St. Kreutz.

nach welcher den Molekülen im festen Zustande keine besondere Bedeutung zugeschrieben wird, vermindert bezw. beseitigt; man braucht hier nur anzunehmen, daß die Atome bei der Auflösung d. h. beim Zerfall der Krystallstructur sich zu nicht enantiomorphen Gruppen verbinden.

Diese Frage bezieht sich übrigens auf das schwierige Problem der Mechanik des Krystallisationsprocesses, es mag aber darauf hingewiesen werden, daß in der Structur der beiden besprochenen Gruppen von Körpern: »mit und ohne Molekulardrehung« kein prinzipieller Unterschied besteht, wie man schon hieraus schließen kann, daß man auch in der ersten Gruppe eine Beeinflussung der Drehung der Polarisationsebene durch die Krystallstructur annehmen muß (wenn man nicht an Molekülumwandlungen im Momente der Krystallisation denken will); bemerkenswerterweise ist diese Beeinflussung in rechten und linken Krystallen numerisch gleich groß, erfolgt aber in entgegengesetztem Sinn. Es zeigt sich, daß diese »Krystalldrehung« sogar viel energischer ist als die »Moleküldrehung«.

Nach der Auffassungsart von Sohncke<sup>1</sup>) und Groth (Physikalische Krystallographie 1905, 288), entspricht das abwechselnde rechte Dreipunktschraubensystem dem Rechtsquarz, das linke dem Linksquarz. Je zwei benachbarte, zu der Syngonieaxe senkrechte Netzebenen bilden Schichten, welche in den beiden Systemen im entgegengesetzten Sinn gedreht sind. Als großer Vorteil einer solchen Auffassung ist vor allem die Tatsache zu betrachten, daß der Zusammenhang der Drehung der Polarisationsebene mit der Krystallform verständlich wird. Hiermit steht auch die spiegelbildliche Form der Ätzfiguren auf correlaten Flächen im Einklang.

Diese Auffassung gestattet ferner, den Unterschied der vier hier vorkommenden Fälle: rechte und linke correlate Formen an rechten und linken Krystallarten einfach auszudrücken, da bei diesem Standpunkte der Gegensatz der beiden Krystallarten scharf hervortritt.

Bei Annahme nur eines Punktsystems für beide Krystallarten bliebe die Tatsache, daß auf den correlaten Flächen z. B. eines rechten und eines linken Quarzkrystalles genau spiegelbildlich gleiche Ätzfiguren entstehen, durchaus unerklärlich. — Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit der Flächen der enantiomorphen Polyëder, ebenso wie der Grenzformen, welche an zwei Krystallarten auftreten, wären nach der Sohneke-Groth'schen Vorstellung nicht zu erwarten. Es mag nun aber darauf hingewiesen werden, daß man auch durch Annahme nur eines Punktsystems für beide Krystallarten (Sommerfeldt) die von H. Copaux beschriebenen Fälle nicht ohne weiteres zu erklären vermag: 4) Die Bestimmungen der Lösungsgeschwindigkeit der rechten und der linken Krystalle von  $SiO_2.24\,WoO_3.4\,K_2O+36H_2O$  wurden

<sup>4)</sup> L. Sohncke: Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur, Leipzig 1879, S. 238 ff., und diese Zeitschr. 1887, 13, 229.

von Copaux an pulverisiertem Material durchgeführt. Wenn nun die Anordnung der Moleküle in beiden Krystallarten übereinstimmend wäre, so müßte man hier, wo es sich um einen Mittelwert handelt, in beiden Fällen dieselben Werte erhalten, wenn man nur die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Structur der Krystalle berücksichtigt.

2) Im Falle des Natriumchlorats wurden die Versuche an Krystallen ausgeführt, die nur durch Würfelflächen (also Flächen einer Grenzform) begrenzt waren. Die den Würfelflächen zugeordneten Ebenen des Systems dürften im Fall eines Rechts- und eines Linkssalzes genau gleich mit Punkten besetzt sein.

Somit scheint mir, daß keine der vorhandenen Ansichten über die Structur enantiomorpher Körper eine einfache Erklärung der Copaux'schen Versuchsergebnisse liefert.

Es ist noch zu bemerken, daß die Sommerfeldt'sche Anschauung vollkommen zutreffend ist, wenn es sich um Erklärung der Unterschiede der correlaten Formen handelt, welche an Krystallen derselben Art auftreten. Wenn man in einem Punktsystem die den Flächen zweier enantiomorpher Formen zugeordneten Gitterebenen aufsucht, so findet man tatsächlich, bei geeigneter Wahl, im Gegensatz zu einem einfachen Bravais'chen Raumgitter, Unterschiede. Hierin liegt ein Vorzug der Sohneke'schen Punktsysteme.

Über die Versuche, aus welchen die verschiedene Löslichkeit oder Lösungsgeschwindigkeit der enantiomorphen Formen gefolgert wurde, seien folgende Bemerkungen gestattet.

1) H. Copaux beobachtete, daß rechte  $NaClO_3$ -Krystalle bei spontaner Krystallisation in größerer Zahl ausfallen als die linken. Ch. Soret¹) hat das Gegenteil gefunden, F. S. Kipping und W. J. Pope²) bestimmten das Verhältnis der Zahl der sich aus einer reinen Lösung ausscheidenden linken und rechten Krystalle zu 4:4. A. Johnsen³) untersuchte die Lösungsgeschwindigkeit der Würfelflächen der beiden Krystallarten bei Gegenwart der Weinsteinsäurelösung; sichere Unterschiede konnten aber nicht festgestellt werden.

Nach Gernez und besonders nach einer Untersuchung von Landolt<sup>4</sup>) ist die Menge der sich bei rascher Krystallisation (bei Fällung durch Alkohol) ausscheidenden Krystalle beider Arten ungefähr gleich.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt und das Gewichtsverhältnis der aus gemeinschaftlicher Mutterlauge ausgeschiedenen rechten und linken Krystalle bestimmt, nachdem die Krystalle nach ihrem Drehungsvermögen segregiert wurden. Bei der großen Krystallisationskraft des Salzes bietet das letztere keine Schwierigkeit. Das Gewichtsverhältnis der

<sup>4)</sup> Ch. Soret, Ausz. diese Zeitschr. 34, 630.

<sup>2)</sup> F. St. Kipping und W. J. Pope, diese Zeitschr. 1899, 30, 472.

<sup>3)</sup> A. Johnsen, Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. 4907, 23, 306. Ausz. diese Zeitschr. 47, 649.

<sup>4)</sup> H. Landolt, Ausz. diese Zeitschr. 30, 645.

bei langsamer Krystallisation ausgeschiedenen Krystallarten war äußerst schwankend, und wich bei Wiederholung der Versuche gewöhnlich mehr vom Verhältnis 4:4 ab als beim ersten Versuch, trotzdem die Temperatur des Krystallisationsraumes constant blieb.

Dies läßt sich durch Inoculation mit winzigen Krystallkeimen [vergl. hierüber W. Ostwald¹)] zum Teil durch den Einfluß des ersten Krystalls erklären, mit Löslichkeits- oder Stabilitätsunterschieden hängt das zufällige Vorherrschen einer der Formen, eben wegen dieser Schwankungen, nicht zusammen.

Ähnlich ergibt sich aus den Untersuchungen von Johnsen  $^2$ ), daß »die meist constatierte Vormacht der L-Krystalle von Bittersalz wohl nur auf dem sozusagen zufälligen Vorherrschen der L-Keime in der Luft zurückzuführen ist«.

2) Ich habe ferner direct die Löslichkeit der beiden Krystallarten von  $NaClO_3$  bestimmt; um die Ausscheidung der beiden Arten von Krystallen zu vermeiden, wurden Krystalle nur einer Art in Berührung mit einer etwas untersättigten Lösung gebracht. Es ergab sich im Mittel bei  $8\frac{2}{5}$  C.:

Nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes 3) war im Gefäß, welches nur rechte Krystalle enthielt in 400 ccm Lösung —  $65,06\pm0,06$  g  $NaClO_3$  » linke » » » » —  $65,03\pm0,4$  » »

Diese Zahlen stimmen also innerhalb der Fehlergrenze miteinander überein.

3) Die Versuche über die Wachstumsgeschwindigkeit der rechten und der linken  $NaClO_3$ -Krystalle wurden von Copaux in folgender Weise durchgeführt: Je zwei  $NaClO_3$ -Krystalle, ein rechter und ein linker, wurden an Platindrähten in eine gesättigte Natriumchloratlösung eingetaucht und in rotierender Bewegung erhalten. Die Krystalle, welche nach Angabe des Verfassers nur durch Würfelflächen begrenzt waren und die Gestalt von rechtwinkeligen Parallelepipeden hatten, wurden vor und nach dem Versuch gewogen. Der Substanzabsatz geschah nur durch Verdunstung der Lösung, da für constante Temperatur gesorgt wurde. Nach der Bestimmung der Gewichtszunahme wurden noch die Kantenlängen des rechtwinkeligen Parallelepipeds sehr sorgfältig bestimmt, hieraus die Oberfläche des Krystalls in seinem Endstadium berechnet, und der Substanzzuwachs durch die Zahl

<sup>4)</sup> W. Ostwald, Zeitschr. f. Phys. Chemie, 1897, 22, 289. Ausz. diese Zeitschr. 32, 85.

<sup>2)</sup> A. Johnsen, a. a. O. 320.

<sup>3)</sup> Die Verdunstung der Lösungen war verhindert.

der Quadratmillimeter der Oberstäche geteilt. Die so erhaltenen Zahlen gibt der Vers. als »Zuwachs für ein Quadratmillimeter« an. Die für rechte Krystalle sich ergebenden Zahlen sind stets größer als für linke: 0,75, 0,79 — 2,45 und 2,26 usw.; die rechte Modification dürste also, nach dem Vers., überwiegen, in Übereinstimmung damit, was er bei spontaner Krystallisation beobachtet hatte.

Eine solche Berechnungsart wäre nur dann zulässig, wenn sich die Oberfläche des Krystalls während des Versuches nur sehr wenig ändern würde. Wenn aber, wie hier in einem der Experimente, die Gewichtszunahme das Doppelte des ursprünglichen Gewichtes beträgt, so ist es nicht zulässig die Zunahme der Oberfläche als klein (Differential) zu betrachten. Wenn man noch bedenkt, daß die zu vergleichenden Krystalle keine vollkommenen Würfel, sondern nur rechtwinkelige Parallelepipede von verschiedener Kantenlänge waren, so ersieht man, daß diesen Zahlen keine einfache Bedeutung zukommt und daß sie nicht vergleichbar sind. Da der Verf. aber auch die zur Berechnung des Ausdrucks: Gewichtszunahme für Flächeneinheit benutzten Werte anführt, ist eine zweckmäßigere Berechnung auf Grund seiner Beobachtungsergebnisse durchführbar. Da die Krystalle nur durch Würfelflächen begrenzt, so handelt es sich um die normale Wachstumsgeschwindigkeit der Würfelflächen d. h. um die Zunahme der Centraldistanz dieser Flächen. In jedem Experimente erfolgte diese Zunahme unter gleichen Verhältnissen an einem rechten und an einem linken Krystall. Man bezeichne die Kantenlängen des Parallelepipeds nach dem Versuch durch a, b, c; die Zunahme der Kantenlängen während des Versuchs sei x. Diese Zunahme dürfte für alle Kanten d. h. Normalen der Würfelflächen dieselbe sein. Man hat also die Beziehung:

$$(a-x)(b-x)(c-x) - v_1 = o;$$
 (1)

 $v_1$  — das Volum des ursprünglichen Krystalls (vor dem Versuch) läßt sich aus dem angegebenen Gewicht und aus dem spezifischen Gewicht = 2,49 des Salzes berechnen. Eine analoge Gleichung gilt für die entsprechenden, sich auf den mitgewachsenen, entgegengesetzt drehenden Krystall beziehenden Größen.

$$(a'-x')(b'-x')(c'-x')-v_1'=0. (2)$$

Aus diesen Gleichungen dritten Grades ergeben sich die zu vergleichenden Zunahmen der Centraldistanzen von  $\{100\}$  an einem rechten und einem mitgewachsenen linken Krystall:  $\frac{x}{2}$  und  $\frac{x'}{2}$ . Man erhält folgende Zahlen:

T. 24,20.

Exp. 4) linker Kr.: 
$$\frac{x}{2} = 0.05(27)$$
 cm rechter Kr.:  $\frac{x'}{2} = 0.05(03)$  cm  $\delta = \frac{1}{2}(x'-x) = -0.002$  cm

Exp. 2) 1. 
$$\frac{x}{2} = 0.12(25) \text{ cm}$$
  $\delta = +0.010 \text{ cm}$  r.  $\frac{x'}{2} = 0.13(25) \text{ cm}$   $\delta = +0.010 \text{ cm}$  Exp. 3) 1.  $\frac{x}{2} = 0.11(16) \text{ cm}$   $\delta = +0.007$  r.  $\frac{x'}{2} = 0.11(88) \text{ cm}$   $\delta = +0.007$  Exp. 4) 1.  $\frac{x}{2} = 0.01(86) \text{ cm}$   $\delta = +0.017$  r.  $\frac{x'}{2} = 0.03(60) \text{ cm}$ 

Diese Zahlen liefern zunächst ein Zeugnis von der Sorgfältigkeit in der Ausführung der Experimente. Die Differenzen in der beobachteten Zunahme der Centraldistanzen von {400} der gleichzeitig wachsenden Krystalle sind äußerst gering und aus ihrem Vergleich ersieht man, wie genau die angewandte Methode ist.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob man diese sehr geringen Unterschiede Beobachtungsfehlern zuschreiben kann. In drei Fällen ist x' etwas größer, in einem x. In diesem letzten (Exp. 1) stehen die in der eben angeführten Art berechneten Werte mit der von den hier benutzten Werten unabhängig bestimmten Gewichtszunahme nicht im Einklang; der Grund der Nichtübereinstimmung liegt darin, daß das aus den Kantenlängen berechnete und sich aus dem Gewicht und dem spezifischen Gewicht ergebende Volum des Krystalls voneinander abweichen  $^1$ ), was bei so kleinen Differenzen in der sich ergebenden Wachstumsgeschwindigkeit der beiden Krystallarten genügt, um das Vorzeichen ihrer Differenz zu ändern. Es sei noch bemerkt, daß die Bestimmung der Gewichtszunahme leicht zu Täuschungen Anlaß geben kann, da sie von der Orientierung der Krystallflächen abhängig ist und durch irgend eine Störung in der Krystallausbildung (Verletzung usw.) beeinflußt wird. Beim Vergleich der Centraldistanzen ist man von solchen Zufälligkeiten unabhängig.

Da nun in den angeführten Versuchen alle Krystalle bei derselben Temperatur infolge der Verdunstung der Lösung gewachsen sind, so müßte der Unterschied in dem Zuwachs der Flächennormalen  $\frac{1}{2}x'-\frac{1}{2}x$  umso größer sein, je länger die Krystalle wuchsen d. h. je größer die Zunahme der Centraldistanzen überhaupt ist. Da in den Experimenten 1)-4) der

<sup>4)</sup>  $v_2 = 0.442 \text{ cm}^3$  gegenüber 0.386 cm³ in 4)1.; in den Exp. 2) und 3) beträgt die Differenz der auf beide Arten berechneten Volumina 0.005 bis ca. 0.020 cm³. In Exp. 4) r. ist diese Differenz bedeutend: 0.648 cm³ gegenüber 0.724 cm³.

größte Wert von  $\delta$  der kleinsten Verschiebung der Flächen entspricht (Exp. 4), so spricht dies dafür, daß diese Differenzen  $\delta$  schon innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze liegen.

Auffallender ist das Verhalten der anderen von H. Copaux (näher untersuchten Substanz):  $SiO_2$ .  $24\,WO_4$ .  $4\,K_2O$  +  $36\,H_2O$  (Krystallsystem hexagonal). Die in gewissen Zeitabständen ausgeführten Concentrationsbestimmungen der in zwei Glasröhren (welche nur ca. 15 cm³ Flüssigkeit enthalten konnten) sich mit rechten und mit linken Krystallen in Berührung befindenden Lösungen ergaben bei  $0^{\circ}$  ziemlich bedeutende Differenzen (leider ist nur eine Beobachtungsreihe angeführt), bei  $24,2^{\circ}$  war der Unterschied viel geringer. Mit der Versuchsdauer wird der Unterschied der Concentrationen in beiden Röhren stets kleiner, sodaß die erhaltenen Zahlen sich demselben Grenzwert (Sättigung) nähern.

T. 00. — Concentration der Lösung mit linken Krystallen nach 69 Stunden - 42,06 g, mit rechten Krystallen: 7,44 g, nach 93 Stunden: 42,08 (linke Krystalle) und 40,22 (rechte Krystalle). Bei T. 24,20 waren die entsprechenden Zahlen (nach 60 St.) — 35,47 g und 35,48 g. Die Löslichkeit ist hier offenbar gegen Temperaturänderung sehr empfindlich. Bei spontaner Krystallisation wurde ein Überwiegen der rechten Modifikation beobachtet, es wurde auch beobachtet, daß die rechten Krystalle rascher wachsen als die linken, die letzteren lassen sich aber nicht allein zur Auflösung bringen, sie wachsen ebenfalls, nur weniger rasch. Die angeführten Beobachtungen beziehen sich also, wie Sommerfeldt hervorgehoben, auf die Lösungsgeschwindigkeit, die Löslichkeit scheint, wie aus ihnen hervorgeht, für beide Modifikationen dieselbe zu sein. Es wäre also tatsächlich am einfachsten, sie auf verschiedene Lösungsgeschwindigkeit verschiedener, auch correlater Flächen zurückzuführen, wenn sich die Experimente nicht auf pulverisiertes Material beziehen würden. Nach den Angaben des Verf, zeigen übrigens die Krystalle nur Grenzformen. Man muß also noch weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand abwarten.

Was das Punktsystem betrifft, welches nach der Sohncke'schen Theorie sich den Natriumchloratkrystallen zuordnen ließe, so kämen nach L. Sohncke¹) hier von den fünf²) durch die Symmetrie zugelassenen Punktsystemen nur zwei in Betracht: das reguläre abwechselnde Zweipunktschraubensystem (58) und das reguläre zusammengesetzte Zweipunktschraubensystem (57). In beiden liegen parallel zu den Würfelkanten nur zweizählige Schraubenaxen, es lassen sich also nach dem Drehungssinn solcher Axen hier rechte und linke Schraubensysteme nicht unterscheiden.

<sup>4)</sup> L. Sohncke, diese Zeitschr. 19, 544.

<sup>2)</sup> Nr. 54—58; bei Fedorow sind es die Systeme 59 s), 60 s), 61 s) und die asymorphen 89 a) und 90 a), bei Schönflies:  $\mathbb{Z}^1$ — $\mathbb{Z}^5$ .

Trotzdem sind hier zwei enantiomorphe Systeme denkbar, welche nach Sohncke bei gewissen Annahmen die Rechts-, bezw. die Linksdrehung in drei zueinander senkrechten Richtungen um den gleichen Betrag plausibel machen können. Das rechte und linke Vierpunktschraubensystem (65 und 66) käme vom Sohnke'schen Standpunkt nicht in Betracht, da nach ihm die vierzähligen Schraubenaxen den Eindruck vierzähliger Drehungsaxen bewirken würden.

### Zusammenfassung.

- 4) An Sylvinkrystallen von Kalusz treten sowohl rechte als linke Gyroëder als Eckenabstumpfung auf. Rechte Gyroëder sind häufiger. Bemerkenswert erscheinen die regelmäßig verlaufenden zu [100] geneigten Einschlußreihen, welche parallele Liniensysteme bilden.
- 2) Als Begrenzungsflächen der Ätzgrübchen entstehen in erster Linie ebene, einfachen Formen entsprechende Flächen. Als primäre Ätzflächen sind die Würfel- und Oktaëderflächen zu bezeichnen; diese Flächen finden sich, unter günstigen Umständen als Begrenzungsflächen der Ätzfiguren auf einer beliebigen Fläche der Chlorkaliumkrystalle vor.
- 3) Auf  $\{400\}$  lassen sich mehrere Typen von Ätzgrübehen unterscheiden. Die Form der pentagonikositetraëdrischen Figuren ist schwankend, doch ist eine Annäherung an bestimmte Gleichgewichtslagen vorhanden. Es wurden neben Ätzgrübehen, deren Basalkanten um geringe Winkel nach rechts ( $\alpha < 45^{\circ}$ ) von den Würfelkanten gedreht sind, auch solche vom entgegengesetzten Sinn beobachtet. Letztere sind selten.
- 4) Als häufigste Krystallflächen treten diejenigen Flächen auf, welche auch als Ätzflächen am häufigsten sind; die aus der Häufigkeit und aus dem Ätzverhalten erschlossene Rangordnung der Krystallformen ist dieselbe.
  - 5) Alle beobachteten Sylvinkrystalle gehören derselben Krystallart an.
- 6) Die Discussion einer Reihe von Eigenschaften des Sylvins führt, in Verbindung mit den üblichen Annahmen, zu der Ansicht, daß sich von den regelmäßigen Punktsystemen das hexaëdrische 24-Punktnersystem dem Formencomplex des Sylvins am einfachsten zuordnen läßt.
- 7) Es werden Unterschiede der enantiomorphen Formen auf zwei correlaten Krystallarten vom Standpunkte der Structurtheorie besprochen.
- 8) Im Zusammenhang mit Vorigem wird das Verhältnis der beiden Krystallarten von  $NaClO_3$  zueinander behandelt.

Krakau, Aus dem Mineralog. Institut der Jagellon. Universität.

# Bemerkungen zu den Figuren auf Tafel VII.

Fig. 4. Scharf ausgebildeter Würfel von blauem Steinsalz im Sylvin. (Seite 227). Fig. 2. Meist in der Richtung der Seitendiagonale einer Würfelfläche gelagerte Steinsalzkrystalle im Sylvin. (Seite 227).

Fig. 4. Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse im Sylvin. In den Hohlräumen finden sich stellenweise Steinsalzkryställchen vor, welche aus der noch vorhandenen Mutterlauge in einer dem Sylvin, dessen verticale Würfelkante in der Figur durch eine punktierte Linie angedeutet ist, parallelen Orientierung abgesetzt wurden. (Seite 227).

Fig. 5. Ätzgrübchen auf  $\{400\}$  (absichtlich erzeugt). Die Basalkanten der auf der rechten Seite des Bildes eine zusammenhängende Gruppe bildenden Grübchen sind den Würfelkanten (die verticale durch eine punktierte Linie angedeutet parallel, sodaß hierdurch diese Richtung im Bilde kenntlich gemacht wird. Ungefähr in der Mitte des Bildes, ferner rechts unten usw., sieht man von dieser Richtung um einen kleinen Winkel nach links gedrehte, pentagonikositetraëdrische Ätzgrübchen, sonst auch noch anders orientierte. (Seite 234). Die Textfigur 2a, Seite 235 wurde nach einer photographischen Aufnahme einer anderen geätzten Platte  $\{400\}$  naturgetreu gezeichnet. Man sieht hier auch Grübchen, deren Basalkanten 450 mit den Würfelkanten bilden. In Textfigur 2b ist ein durch  $\{400\}$ ,  $\{444\}$ ,  $\{hk0\} = \{440\}$  begrenztes Grübchen abgebildet (2. Typus). Die Flächen der letzteren Form sind gewöhnlich durch falsche Flächen, welche durch Oscillation zweier Würfelflächen entstehen, ersetzt.

Fig. 6. Ätzgrübchen auf {100}. Im Grunde der Grübchen liegt (100) als Ätzfläche entwickelt. Die Kanten der Seitenflächen (welche schon etwas gekrümmt sind) schließen mit der im Bild sichtbaren Würfelkante einen schiefen Winkel ein. (Seite 233).

Fig. 7. Ätzgrübchen auf {440}. Zur Erläuterung dieser Figur dient die Seite 237 angegebene der aufgenommenen Stelle entsprechende Zeichnung. (Textfig. 4, Seite 237).

Fig. 8. Ätzgrübchen auf einer Fläche eines rechten Pentagonikositetraëders. Man vergleiche Textfigur 5, Seite 237.

Fig. 9. Ätzgrübchen auf (427). Zur Erläuterung dient die Textfigur 6, Seite 238. Die Combinationskanten mit den Spaltslächen sind im Bilde sichtbar. Die schmalen, in den Grübchen als Ätzslächen austretenden Flächen [040], (441), (400) schrumpfen in der Photographie in dunkle Linien zusammen, die breite (004) ist hell. (Infolge der complicierten Beleuchtungsverhältnisse hing während der Aufnahme die Beleuchtung der einzelnen Flächen von ihrer Neigung und Lage sehr stark ab).

Fig. 10. Ätzgrübchen auf einer Fläche eines linken Gyroëders (418). Die Erläuterung ist in Textfigur 7, Seite 238 gegeben.

Auf alle Aufnahmen bezieht sich noch folgende Bemerkung. Die Contraste waren zu schwach, um die Ätzgrübchen, sowie die im Sylvin eingeschlossenen Steinsalzkrystalle deutlich genug unter dem Mikroskop hervortreten zu lassen, bei voller Beleuchtung sind einzelne Kanten usw. oft gar nicht wahrnehmbar. Es mußte also stets bei sehr starker Abblendung des einfallenden Lichtes gearbeitet werden; dadurch erklärt sich die ungleichmäßige Beleuchtung des Gesichtsfeldes, das Erscheinen der dunklen Flecken, Reflexionen usw. Nur, wenn einzelne Flächen, infolge der Lichtreflexion dunkel waren, treten andere deutlich hervor.

Jede geringste Störung in der Homogenität der Platte (Oberflächenrelief, Gaseinschlüsse usw.) macht sich unter diesen Verhältnissen sehr stark störend geltend.

Die Fig. 3 ist ca. 35-, die Fig. 5 50-, die übrigen ca. 45 mal vergrößert. Für die Erlaubnis der Benutzung der Instrumente und der Institutsmittel bin ich dem Prof. Morozewicz zum Danke verpflichtet.

# XV. Die Krystallform des Natronamblygonits.

Von

W. T. Schaller in Washington.

(Mit 1 Textfigur.)

Vor kurzer Zeit habe ich das neue Mineral Natronamblygonit — welches von dem Amblygonit sich dadurch unterscheidet, daß das Alkali hauptsächlich aus Natrium statt Lithium besteht — beschrieben 1). Das verfügbare Material, welches für die Beschreibung benutzt wurde, zeigte



keine Krystallform, und daher konnte die Verwandtschaft des Natronamblygonits mit dem Amblygonit in Bezug auf krystallographische Eigenschaften nur vermutet werden, wogegen die optischen Eigenschaften keinen Widerspruch ergaben.

Mit eifrigem Interesse hat der Eigentümer des Pegmatitganges bei Cañon City, Colorado, in welchem das Mineral vorkommt, Herr J. D. Endicott, das Vorkommen weiter abgebaut und einige große Krystalle von Natronamblygonit gefunden. Die besten Krystalle, die ich gesehen habe, sind jetzt in der Sammlung des Herrn A. F. Holden in Cleveland, Ohio, und ihm spreche ich für seine große Liebenswürdigkeit, mir das Material zur Beschreibung zu überlassen, meinen besten Dank aus.

Es liegen drei Krystalle vor. Einer, der kleinste, ist lose, ringsum ausgehildet; er wird weiterhin beschrieben werden. Die beiden anderen Exemplare enthalten große Krystalle, aufgebaut aus mehreren Individuen in paralleler Orientierung, welche fest in dem Pegmatitgestein eingewachsen sind. Sie zeigen beide gleiche Krystallform und Habitus wie der freie Krystall und werden deswegen nicht weiter besprochen.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., 49, 233.

Der zuerst erwähnte Krystall ist in  $^{3}/_{5}$  nat. Gr. in beistehender Figur in Kopfbild und in Vorderansicht gezeichnet. Er ist dick tafelartig ausgebildet, erreicht eine Länge von 35 mm, eine Breite von 28 mm, und eine Dicke von 43 mm. Die Flächen sind alle rauh und uneben, die Kanten ziemlich abgerundet. Im Aussehen erinnert der Krystall an einen kaolinisierten Orthoklas, doch bemerkt man sofort, wenn man den Krystall in die Hand nimmt, das hohe specifische Gewicht (3,05) gegen dasjenige des Feldspats. Eine genauere Beobachtung der Krystallform zeigt ebenso die Verschiedenheit vom Feldspat. Die Farbe ist graulichweiß; an den beiden anderen Stücken stellenweise rötlich. Die Flächen sind matt und ohne Glanz. Zwei Spaltbarkeiten lassen sich leicht nachweisen; die vollkommenste ist parallel der Basis c(004), die andere ist parallel dem Orthopinakoid a(100). Echte Spaltungsflächen waren nicht vorhanden, aber mehrere parallele Risse, welche in zwei Richtungen hauptsächlich auf den Flächen  $h(\overline{101})$ ,  $e(0\overline{24})$  und z(120) hervortraten, ließen die beiden Spaltbarkeiten sicher bestimmen.

Die Winkel der Formen konnten nur annähernd gemessen werden und zwar mit dem Anlegegoniometer. Die Winkelmessungen, durch welche die Orientierung richtiggestellt wurde, sind in der folgenden Tabelle angegeben. Verschiedene Stellungen wurden angenommen, aber nur in der hier angegebenen Orientierung war die Übereinstimmung der gemessenen Winkel mit denjenigen des Amblygonits eine befriedigende. Für die krystallographischen Constanten des Natronamblygonits sind die, welche für Amblygonit angenommen sind, übernommen, nämlich:  $a:b:c=0,7334:4:0,7633, \alpha=408°54', \beta=97°48', \gamma=406°27'.$ 

Winkel der Formen des Natronamblygonits.

	gemessen:	berechnet:
$c \wedge a = (001) : (100)$	760	75030'
$\alpha \wedge h' = (100) : (10\overline{1})$	54	51 16
$h' \wedge e' = (40\overline{4}) : (02\overline{4})$	69	67 51
$e' \wedge z' = (02\overline{1}) : (\overline{1}20)$	4.4	45 53
$z' \wedge h = (\overline{1}20) : (\overline{1}01)$	68	66 16
$a \wedge b = (100) : (010)$	68	69 36
$c \wedge b = (001) : (010)$	68	67 38
$b \wedge e' = (010) : (02\overline{1})$	37-40	37 42
$b \wedge z' = (010) : (\overline{1}20)$	39	- 38 17

Die Vergleichung der Formen der beiden Mineralien zeigt eine ziemlich gute Übereinstimmung.

```
Amblygonit: c (004) - a (400), m (440), M (4\overline{40}), z (4\overline{20}), e (0\overline{24}), l (404, h (\overline{404}). Natronamblygonit: c (004), b (040), a (400) - z (4\overline{20}), e (0\overline{24}), b (\overline{404}).
```

# XVI. Krystallisation gemischter Lösungen von Manganchlorür und Kaliumchlorid.

Von

# J. Süss in Leipzig.

(Mit 14 Textfiguren.)

Disposition.	Seite
Einleitung	. 249
I. Frühere Untersuchungen	. 249
a) Das System $KCl-H_2O$	. 249
b) Das System $MnCl_2-H_2O$	
c) Wasserhaltige und wasserfreie Doppelsalze von $\mathit{MnCl}_2$ und $\mathit{KCl}$	
II. Eigene Untersuchungen	. 258
A. Methoden	
Dilatometrische Bestimmung von Umwandlungspunkten	. 258
Krystallisationsversuche	. 25
Löslichkeitsbestimmungen	
Chemische Analyse	
B. Ergebnisse	
a) Bestimmung von Umwandlungspunkten	
1. Untere Bildungstemperatur von $\mathit{MnCl}_2.\mathit{KCl}.2\mathit{H}_2\mathit{O}$	. 25
2. Untere Bildungstemperatur von $MnCl_2$ . 2 $KCl$ . 2 $H_2O$	. 25
3. Untere Bildungstemperatur von MnCl <sub>2</sub> .4 KCl	. 25
4. Umwandlung von $\mathit{MnCl}_2$ . 4 $\mathit{H}_2\mathit{O}$ in $\mathit{MnCl}_2$ . 2 $\mathit{H}_2\mathit{O}$ in $\mathit{KCl}$ -haltig	en
Lösungen	. 26
b) Bestimmung von Löslichkeiten	. 26
c) Temperatur-Concentrations-Diagramm $\mathit{MnCl}_2 - \mathit{KCl} - \mathit{H}_2\mathit{O}$	
d) Folgerungen aus dem Diagramm	. 26

## Einleitung.

In einzelnen Blöcken, die der Vesuv im April 1906 herausgeschleudert hatte und die in der Nähe von Ottajano niedergefallen waren, fand H. J. Johnstone-Lavis¹) in Hohlräumen ein bis dahin unbekanntes Mineral. Die Analyse ergab die Formel  $MnCl_2.4\,KCl$ , aus der sich der vom Entdecker vorgeschlagene Name Chlormanganokalit erklärt. H. J. Johnstone-Lavis und A. Lacroix²) haben sich übereinstimmend dahin ausgesprochen, daß der Chlormanganokalit vom Vesuv als ein Fumarolen- oder Sublimationsprodukt aufzufassen ist.

Auffallend ist, daß es C. E. Saunders³) trotz wiederholter Versuche nicht gelungen ist, aus Lösungen von verschiedener Zusammensetzung ein wasserfreies Doppelsalz von Manganchlorür und Kaliumchlorid mit  $KCl: MnCl_2 > 4$  herzustellen, daß er also auch die Verbindung  $MnCl_2.4 \ KCl$  trotz mehrfacher Bemühungen nicht gefunden hat. Auf der anderen Seite aber läßt sich nach den Angaben von H. J. Johnstone-Lavis und A. Lacroix und nach den ausführlichen physikalischen und krystallographischen Untersuchungen, die L. J. Spencer⁴) am Chlormanganokalit vorgenommen hat, dessen Existenz nicht in Zweifel ziehen.

Diese Umstände regten dazu an, das vollständige Concentrations-Temperatur-Diagramm des Dreistoffsystems  $\mathit{MnCl_2-KCl-H_2O}$  zahlenmäßig festzulegen. Die Lösung dieser Aufgabe, welche die Controlle über die Existenz des Salzes  $\mathit{MnCl_2.4KCl}$  in sich schließt, ist das Thema der vorliegenden Arbeit.

# I. Frühere Untersuchungen.

## a) Das System KCl-H<sub>2</sub>O.

Das Zweistoffsystem  $KCl-H_2O$  ist in physikalisch-chemischer Beziehung bereits bekannt. Das Löslichkeits-Diagramm gestaltet sich besonders einfach, weil es keine Verbindungen der beiden Componenten (Hydrate des KCl) gibt. Die für meine Untersuchungen notwendigen Löslichkeitszahlen des Chlorkaliums wurden aus den vorhandenen interpoliert unter Zugrundelegung der »Physikalisch-chemischen Tabellen« von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer $^5$ ).

<sup>1)</sup> Min. Magazine London 1908, 15, No. 68, 54-57. Ausz. diese Zeitschr. 48, 664.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 4906, **142**, 4249—4253. Ref. diese Zeitschr. **45**, 485 und Bull. Soc. min. de France 4907, **30**, 249—226. Ref. diese Zeitschr. **46**, 492.

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 4892, 14, 427-452.

<sup>4)</sup> Min. Magazine London 1908, 15, No. 68, 58-61. Ausz. diese Zeitschr. 48, 664.

<sup>5)</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Berlin 1905, 3. Aufl., 543.

# b) Das System $\mathbf{M} \mathbf{n} \mathbf{C} \mathbf{l}_2 - \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$ .

 $MnCl_2$ .  $4H_2O$ .

Manganchlorür krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus wässerigen Lösungen mit vier Molekülen Krystallwasser. Schon Ch. de Marignac¹) hat aber darauf aufmerksam gemacht, daß neben der stabilen Form ein zweites instabiles Hydrat von der gleichen chemischen Zusammensetzung vorkommt. Bei P. Groth²), Chemische Krystallographie I, ist die instabile Modification mit  $\alpha$  bezeichnet und die stabile Form als  $\beta$ -Modification angeführt, während ich sonst stets die umgekehrte Benennung gefunden habe. Das von Marignac entdeckte zweite Hydrat ist bei keiner Temperatur stabil, man kann es nur aus übersättigter Lösung erhalten; daß sie auf 0° bis 6° abgekühlt werden muß, wie von Marignac angegeben wird, ist nicht erforderlich; denn ich habe einmal auch bei einer Temperatur von ca. 18° Krystalle davon bekommen und P. Kusnezow³) schreibt, daß er die labile Modification bis 40° erwärmt hat, ehe die Umlagerung in das stabile  $MnCl_2.4H_2O$  erfolgte.

Da es sich bei den folgenden Untersuchungen um stabile Gleichgewichte handelt, kommt die Bildung der metastabilen Modification nicht in Betracht.

Das stabile  $MnCl_2$ .  $4H_2O$  existiert bis zu einer Temperatur von etwa 58%; bei diesem Punkt geht die Umwandlung  $MnCl_2$ .  $4H_2O$  58%  $MnCl_2$ .  $2H_2O$  + flüssige Phase vor sich. Étard 4) hat die Temperatur von 58% durch Löslichkeitsbestimmungen gefunden. Darnach haben Dawson und Williams 5) für den Umwandlungspunkt dilatometrisch und tensimetrisch 57,85% bestimmt und durch Löslichkeitskurven bestätigt erhalten. Die genauesten Messungen sind wohl die von Th. W. Richards und Fr. Wrede 6), die an mehrmals sorgfältig gereinigtem Material festgestellt haben,  $\rightarrow$  daß als Umwandlungstemperatur des Manganchlorürs für den Übergang der Krystallform mit 4 Mol. Wasser in diejenige mit 2 Mol. Wasser der Wert 58,089% bezogen auf die internationale Wasserstoffskala anzunehmen ist mit einer Unsicherheit von weniger als  $\pm$ 0,005%. Die Verfasser schlagen sogar den Umwandlungspunkt des Manganchlorürs als Fixpunkt für die Thermometrie vor, weil sich das Salz leicht rein darstellen läßt.

<sup>4)</sup> Ann. des Mines 4857, (5), 12, 5.

<sup>2)</sup> P. Groth, Chemische Krystallographie, 1. Teil. Leipzig 1906, 237, 244, 245.

<sup>3)</sup> Journ. phys. chim. russe 41, 353-367. Ref. Chem. Centralbl. 1909, 2, 680.

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. 4894, (7), 2, II, 537.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 4899, 31, 59ff.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 1908, 61, 313-320. Ref. Chem. Centralbl. 1908, 1, 336-337.

Ich selbst habe durch einen Dilatometerversuch als Umwandlungspunkt 58,30 erhalten und diese Zahl dann auch einer Löslichkeitsbestimmung zugrunde gelegt, die bei der Umwandlungstemperatur auszuführen war. Die Aufnahme einer Erhitzungskurve zeigte durch eine längere Haltezeit ebenfalls sehr scharf die Temperatur von 580 für die Umwandlung des Manganchlorürs an.

### $MnCl_2$ . 2 $H_2O$ .

Von 580 aufwärts ist das Dihydrat die stabile Form und von Dawson und Williams<sup>1</sup>) ist einwandfrei gezeigt worden, daß das MnCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O bis hinauf zu 1980 existiert und bei dieser Temperatur sich in das wasserfreie Chlorür umwandelt. Wenn C. E. Saunders2) sagt, das Dihydrat verliert bei 1050 ein Molekül Krystallwasser, so ist das noch kein Widerspruch mit den Angaben von Dawson und Williams, denn diese haben das Manganchlorür in geschlossenen Röhren untersucht, während Saunders bei 1050 bis 1100 das Salz jedenfalls im Trockenschrank getrocknet hat. (Nähere Angaben fehlen.) Er fügt selbst hinzu, daß bei gesteigerter Temperatur der Wasserverlust allmählich größer wird. Durch einen Erhitzungsversuch, den ich ausgeführt habe, ließ sich ebenfalls kein Anhalt für eine bei 1050 bis 1100 erfolgende Umwandlung gewinnen. Erst bei 1200 wurde eine Haltezeit beobachtet, die aber, wie eine Prüfung ergab, dem Siedepunkte der an MnCl2.2 H2O gesättigten Lösung entspricht. Eine Haltezeit bei ca. 2000 stimmt mit der von Dawson und Williams für die Entwässerung des Manganchlorürdihydrates gefundenen Temperatur von 1980 nahezu überein.

## $MnCl_2.6H_2O.$

P. Kusnezow3) hat bei -210 aus einer Lösung von bestimmter Zusammensetzung bis zu 5 cm große Krystalle erhalten, die als MnCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O bestimmt wurden. Die Krystalle zerfielen bei -20 in MnCl, 4 H2O und Mutterlauge. Darnach ist vielleicht -20 der Umwandlungspunkt vom Hexahydrat zum Tetrahydrat. (Sicher ist es nicht, denn es ist ebenso wohl möglich, daß Verzögerungen im Spiele waren und daß der Umwandlungspunkt tiefer liegt.)

Löslichkeitsbestimmungen sind am Manganchlorür mehrfach vorgenommen worden. Mir sind zugänglich geworden die Bestimmungen von Brandes4), von Étard5) und von Dawson und Williams, die, sämtlich

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 4899, 31, 59ff.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 1892, 14, 128.

<sup>3)</sup> Journ. phys. chim. russe 4898, 30, 741-748. Ref. Chem. Centralbl. 4899, 1, 246.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 1831, 22, 263.

<sup>5)</sup> Ann. chim. phys. 4894, (7), 2, 537.

auf Molekularprocente wasserfreien Chlorürs umgerechnet, in den folgenden Tabellen aufgezeichnet sind. Es sind die Zahlen der beiden letztgenannten Forscher, die vor den anderen Resultaten jedenfalls den Vorzug verdienen.

Étard:

- 220	50	+70	170	450	350	550	570	800	1000	1400
7,07	8,00	8,84	9,11	9,49	40,25	11,75	12,52	12,96	14,23	14,66

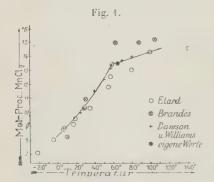
#### Brandes:

400	310	630		1060
8,2	10,9	14,9	14,9	15,1

#### Dawson und Williams:

2,30	300	400	500	57,650	600	700	800
9,95	10,35	11,47	12,32	13,12	13,46	13,67	13,90

Die graphische Darstellung dieser Löslichkeitszahlen in einem Concentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 4) zeigt übereinstimmend ein rasches



Ansteigen bis zum Umwandlungspunkt  $MnCl_2$ .  $4H_2O \overset{580}{\longrightarrow} MnCl_2$ .  $2H_2O + L\"osung$  und dort einen deutlichen Knick. Der Bodenkörper ist ein anderer geworden, und bei weiter wachsender Temperatur ist die Löslichkeit durch eine nur geringe stetige Zunahme ausgezeichnet. Die Differenzen jedoch, die sich sowohl in den angeführten Zahlen als auch in der graphischen Darstellung zeigen, haben mich veranlaßt, für die in Be-

tracht kommenden Temperaturpunkte die Löslichkeit des Manganchlorürs selbst festzustellen (siehe S. 262 und 263). Sie sind in Fig. 1 gleichfalls eingetragen.

# c) Wasserhaltige und wasserfreie Doppelsalze von MnCl2 und KCl.

Zwischen  $MnCl_2$  und KCl sind bislang zwei Verbindungen bekannt. Die eine beschreibt C. E. Saunders<sup>1</sup>). Er hat zu einer heißgesättigten, wässerigen Lösung von Manganehlorür KCl hinzugefügt und beim Abkühlen Krystalle eines rosagefärbten, wasserhaltigen Doppelchlorids erhalten.

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 1892, 14, 129-152.

Bei schnellem Erkalten waren es dünne, lange Nadeln, bei langsamem Verdunsten bildeten sich dickere Krystalle; fast stets war eine Anordnung in radialen Gruppen zu erkennen. Auch hat Saunders zu Recht bemerkt, daß das Doppelsalz sich nicht umkrystallisieren läßt; eine Lösung davon scheidet nicht wieder Krystalle der Verbindung, sondern zunächst Chlorkalium aus. Die Analyse ergab für das Doppelchlorid die Formel MnCl<sub>2</sub>. KCl. 2 H<sub>2</sub>O.

O. Mügge<sup>1</sup>), der die krystallographische Untersuchung übernahm, sagt über die Bildung des Salzes folgendes: »Mischt man einige Kilogramm Manganchlorür und Kaliumchlorid in dem durch die Formel des Doppelsalzes angezeigten Verhältnis (ein kleiner Überschuß von Manganchlorür scheint vorteilhaft), so erhält man aus der heißgesättigten Lösung beim langsamen Abkühlen ziemlich leicht bis zollange, schön pfirsichblütrote Krystalle des Doppelsalzes; ebenso kleine schon beim langsamen Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.«

Die Messungen von Mügge bestätigen die Angabe von Saunders, daß das Doppelsalz triklin ist.

Die zweite bekannte Verbindung von MnCl2 und KCl ist der eingangs angeführte Chlormanganokalit MnCl2. 4 KCl.

### II. Eigene Untersuchungen.

#### A. Methoden.

Für die Untersuchung kamen mehrere Methoden in Frage. Als erste sei erwähnt die dilatometrische Bestimmung von Umwandlungspunkten. Sie beruht auf der Tatsache, daß eine Umwandlung im allgemeinen von einer Volumänderung begleitet ist. Man beobachtet mit dem Dilatometer, bei welchem Temperaturpunkt eine sprungweise Volumänderung erfolgt, und schließt, daß bei diesem Punkt auch die Umwandlung vor sich geht. Der thermometerähnliche Apparat und der Beobachtungsmodus sind von J. H. van't Hoff2) beschrieben worden.

Das Dilatometer wurde mit seinem weiten Gefäß in ein großes Becherglas gebracht, sodaß die Capillare mit der daran befestigten Millimeterteilung oben herausragte. In das Becherglas wurden außerdem ein Rührer und ein Thermometer3) eingeführt. Durch eine untergestellte Flamme und durch Zugießen von warmem oder kaltem Wasser war es möglich, mit einer Schwankung von höchstens 100 das Wasserbad in dem Becherglas bei constanter Temperatur zu halten.

<sup>4)</sup> N. Jahrb. f. Min. usw. 4892, 2, 94-407. Ref. diese Zeitschr. 24, 460.

<sup>2)</sup> J. H. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905, 1, 43-45.

<sup>3)</sup> Als Thermometer diente ein von der Reichsanstalt geprüftes, in Fünftelgrade geteiltes Instrument.

Krystallisationsversuche mußten bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wurden die Lösungen in einer Krystallisierschale zum Verdunsten gebracht, die in einem Exsiccator mit

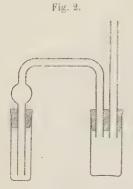
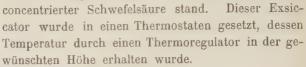
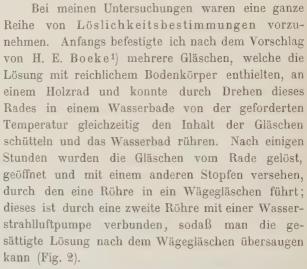


Fig. 3



Um auch bei höherer Temperatur gute und große Krystalle zu erhalten, habe ich eine Krystallisierschale mit abgeschliffenem Rand und ohne Ausguß verwandt und diese im Exsiccator noch mit einem Uhrglas zugedeckt. Dadurch wurde die störende Bildung einer Kruste auf der Lösung verhindert, und ich habe bei einiger Geduld auf diese Weise gute Erfolge gehabt.



Da man mit der Hand in das Wasserbad hineinfassen muß, um das Schüttelglas vom Rade zu lösen und die Stopfen zu wechseln, kann man diese Methode nur bei mäßig hoher Temperatur anwenden. Über ca. 50° ist das nicht mehr ausführbar. Es

wurde dann ein Apparat benutzt, der in A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre<sup>2</sup>) beschrieben und von H. Goldschmidt<sup>3</sup>) angegeben worden

<sup>4)</sup> N. Jahrb. f. Min. usw. 1909, 2, 19-56. Ref. im übernächsten Hefte dieser Zeitschr.

<sup>2)</sup> A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre, und ihre Anwendungen, Leipzig 1907, 214.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 1895, 17, 153.

ist (Fig. 3). Dabei habe ich das Gefäß A, in dem die Lösung mit dem Bodenkörper gerührt wird, oben durch zwei Korke abgeschlossen, die etwa 2-3 cm voneinander entfernt waren. Dadurch, daß die Luftschicht zwischen den beiden Korken sich innerhalb des Wasserbades befand, wurde eine genügende Wärmeisolierung nach oben erzielt. Zum Rühren wurde nicht der Witt'sche Rührer benutzt, sondern eine Glasröhre, um die ein Glasstab schraubenförmig aufgewunden war. Nachdem die gesättigte Lösung in das Wägegläschen W übergesaugt ist, wird der ganze Apparat aus dem Wasserbade herausgenommen, das Wägegläschen geschlossen, mit einem Tuche sauber getrocknet und mit dem Inhalt gewogen. Der Inhalt wird dann analysiert.

Die Analyse hatte ich anfänglich so ausgeführt: Nach Treadwell wurde das Mangan durch Ammoniumcarbonat als Carbonat gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand nach Vertreibung der Ammonsalze als KCl gewogen. Der Manganniederschlag wurde geglüht und in Sulfat übergeführt, da nach Treadwell die Wägung als Sulfat die »beste, bekannte Bestimmungsmethode des Mangans« ist. Chlor und Wasser sollten dann berechnet werden.

Eine Chlorbestimmung zur Controlle gab aber gar keine befriedigende Übereinstimmung. Ich machte außerdem die Erfahrung, daß sich das Mangansulfat schwer zur Gewichtsconstanz bringen läßt, und daß bei zu heftigem Glühen die Bildung von Manganoxyden erfolgt. Herrn Prof. Dr. Böttger verdanke ich folgenden Gang der Analyse, den ich dann immer und mit gutem Erfolg eingeschlagen habe. Das Mangan wurde durch NH3 und H2O2 gefällt1) und dadurch die Trennung vom Chlorkalium bewirkt. Der Niederschlag wurde in Salzsäure wieder gelöst und das Mangan mittelst Natriumphosphat und Ammoniak als Manganammoniumphosphat gefällt. Dieser Niederschlag wurde im Hempel'schen Ofen geglüht und als Manganpyrophosphat gewogen. Zwei praktische Vorteile zeigten sich bei dieser Methode: Die Niederschläge lassen sich sehr gut filtrieren, und das Manganpyrophosphat wird schon nach 1stündigem Glühen gewichtsconstant. Das Kalium wurde als K2SO4 gewogen. Zur Controlle wurde Chlor durch Titration nach Volhard bestimmt. Dabei konnte ich den Hinweis von Herrn Prof. Dr. Böttger nur bestätigen, daß man vor dem Zurücktitrieren mit Rhodankalium den Chlorsilberniederschlag abfiltrieren muß, um genaue Resultate zu bekommen.

<sup>4)</sup> Vergl. dazu P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897, 27.

#### B. Ergebnisse.

- a) Bestimmung von Umwandlungspunkten.
- 1. Untere Bildungstemperatur von  $\mathit{MnCl}_2$ .  $\mathit{KCl}$ .  $2\,\mathit{H}_2\mathit{O}$ .

C. E. Saunders hatte das trikline Doppelsalz  $\mathit{MnCl}_2.\mathit{KCl}.2\,H_2O$  nur bei höherer Temperatur erhalten, während O. Mügge es schon bei gewöhnlicher Temperatur darstellen konnte. Es führt dies zu der Annahme, daß, wenn eine untere Bildungstemperatur für das Doppelsalz besteht, diese unterhalb von ca.  $20^\circ$  zu suchen ist. Um diese untere Bildungsgrenze zu finden, wurde ein Dilatometer mit  $\mathit{MnCl}_2.4\,H_2O$  und  $\mathit{KCl}$  im Verhältnis 4:4 gefüllt.

#### Beobachtung

Temperatur	Dilatometerskala
12,000	570,0
40,00	539,5
8,00	508,5
0,40	197,0

Trägt man die Beobachtungen in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem ein, so erhält man für die Ablesungen vor und nach der Umwandlung zwei gerade Linien, die einander parallel laufen. Die Gleichungen dieser beiden Geraden sind 1):

$$x = A_1 + B \cdot t = 385,5 + 45,38 \cdot t$$
  
 $x = A_2 + B \cdot t = 495,5 + 45,38 \cdot t$ 

Sie zeigen, wie die Ablesung x an der Dilatometerskala vor und nach der Umwandlung von der Temperatur t abhängt.  $A_2-A_1=-190$  Skalenteile ist die Volumänderung, die durch die Umwandlung bedingt wird. Nachdem nun etwa halbe Umwandlung hervorgerufen war, wurde bei den folgenden Temperaturen von 5 zu 5 Minuten folgendes abgelesen:

Temperatur	50	70	5,50	6,50	6,00
Ablesung von 5	371,0	398,0	394,0	388,0	378,0
	369,5	409,0	389,0	391,0	378,0
	368,0	419,0	384,5	394,0	378,0
	366,5	427,5	380,0	396,3	378,0
	365,0	435,0	375,0	398,5	378,0

Bei 60 änderte sich die Dilatometerablesung 1 Stunde lang nicht. Die Bestimmung ergibt also, daß bei steigender Temperatur bei 60 eine Volumvermehrung erfolgt.

<sup>4)</sup> Vergl. J. H. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905, 1, 43-45.

Zur Deutung dieses Dilatometerversuches wurden Krystallisationsversuche unterhalb und oberhalb 60 angestellt. Hierbei erwies es sich, daß durch den Volumeffect in der Tat die Bildung des Dopppelsalzes nach dem Schema:

 $a\ \mathit{MnCl}_2$ .  $4\ \mathit{H}_2\mathit{O} + a\ \mathit{KCl} + b\ \mathit{L\"{o}sung} \xrightarrow{6^0} c\ \mathit{KCl} + d\ \mathit{MnCl}_2$ .  $\mathit{KCl}$ .  $2\ \mathit{H}_2\mathit{O} + e\ \mathit{L\"{o}}$ sung angezeigt wird. Unterhalb dieser Temperatur ist das Doppelsalz neben keiner wässerigen Lösung der Componenten existenzfähig; es krystallisieren vielmehr KCl und MnCl2.4H2O nebeneinander aus.

### 2. Untere Bildungstemperatur von MnCl<sub>2</sub>. 2 KCl. 2 H<sub>2</sub>O.

Angaben über andere wasserhaltige Doppelsalze als MnCl<sub>2</sub>. KCl. 2 H<sub>2</sub>O sind nicht vorhanden. Um nun das etwaige Auftreten solcher zu ermitteln, wurden weitere Dilatometer mit Gemengen von KCl und MnCl<sub>2</sub>.4 H<sub>2</sub>O in verschiedenen Verhältnissen beschickt. Es zeigte sich in diesen übereinstimmend beim Erwärmen eine beträchtliche Volumverminderung bei 28,40. Es seien nur die Ablesungen von einer Füllung angeführt:

Temperatur t	Ablesung $x$
180	164
23	245
28	$326\frac{1}{2}$
33	$407\frac{1}{2}$
38	127
43	203
48	280

Aus diesen Zahlen berechnet man die Gleichungen:

$$x = A_1 + Bt = -128,7 + 16,25 t$$
  
 $x = A_2 + Bt = -500 + 16,25 t$ 

die uns für jede Temperatur t die Ablesung x vor bzw. nach der Umwandlung angeben. Die Größe der Volumänderung, ausgedrückt in Teilen der Dilatometerskala, wird angezeigt durch  $A_2 - A_1 = -371,3$ . Bei ungefähr halber Umwandlung wurde beobachtet:

Temperatur	Änderung der Ablesung in 4 1	Minute
30,90	40 mm Fallen	
24,4	10 mm Steigen	
30,0	2 mm Fallen	
27,6	1,25 mm Steigen	
29,0	0,55 mm Fallen	
28,2	0,25 mm Steigen	
28,6	0,13 mm Fallen	

Bei 28,4° erfolgte 1 halbe Stunde lang keine Änderung. Groth Zeitschrift f. Krystallogr. LI. 47 258 J. Süss.

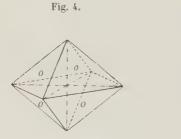
Um die Art des Umwandlungsvorganges bei  $28,4^{\circ}$  zu ermitteln, wurden wieder Krystallisationsversuche ausgeführt. Diese zeigten, daß oberhalb von  $28,4^{\circ}$  ein neues Doppelsalz  $MnCl_2.2\,KCl.2\,H_2O$  existenzfähig wird.

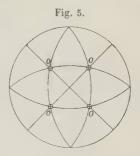
 $MnCl_2.2\,KCl.2\,H_2O.$  Das Salz wurde von der anhaftenden Mutterlauge nach Möglichkeit befreit und analysiert (siehe S. 255). Die Analysen ergaben folgende Resultate:

500000		Gefu	nden:	Berechnet für:
		I.	II.	$MnCl_2$ . 2 $KCl$ . 2 $H_2O$
Gew. 0	$\int_{0}^{\infty} Mn$	47,70	18,42	17,68
	$\sqrt{K}$	24,03	23,46	25,17
» 0	o Cl	44,58	45,05	45,58
» 0	$/_0$ $H_2O$	13,76	13,19	11,57
		100,07	100,12	400,00

Dabei war von vornherein klar, daß der Wassergehalt zu hoch ausfallen mußte, weil das Salz sehr hygroskopisch ist. Da ferner etwas Mutterlauge, die relativ bedeutend mehr  $MnCl_2$  enthält als das Doppelsalz, und Spuren des Salzes  $MnCl_2.KCl.2H_2O$ , das beim Herausnehmen der Krystalle aus der warmen Lösung sich in einer oberflächlichen Schicht auf diesen absetzt, wegen der Kleinheit der Krystalle nicht vollständig entfernt werden konnten, mußten nach Abrechnung des anhaftenden Wassers Mangan und Chlor etwas zu viel, Kalium dagegen zu wenig erscheinen. Darnach kann für das Doppelsalz nur die Formel  $MnCl_2.2KCl.2H_2O$  richtig sein.

Die mikroskopische Untersuchung ließ dieses Doppelsalz als optisch einaxig erkennen. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ, die





Doppelbrechung selbst ist ziemlich stark. Die Krystalle sind als flache, tetragonale Pyramiden mit einiger Annäherung an Oktaëder ausgebildet (Fig. 4 und 5). Für die ebenen Winkel der gleichschenkligen Dreiecke wurde als Mittel aus einer Reihe von Messungen unter dem Mikroskop an den Mittelkanten:  $\alpha=56\frac{3}{4}^{0}$ ,  $\beta=56\frac{3}{4}^{0}$  und an der Spitze  $\gamma=66\frac{1}{2}^{0}$  gefunden. Daraus wurde berechnet:

 $(111):(1\overline{1}1)=64032'$  $(111):(11\overline{1})=81$  56

Axenverhältnis: a:c=1:0.845.

Alle Versuche, genauere Messungen mit dem Goniometer auszuführen, schlugen fehl, da es infolge der Hygroskopicität des Salzes nicht gelang, gute Reflexe zu bekommen. Das specifische Gewicht wurde durch die Schwebemethode in Acetylentetrabromid bestimmt; als Mittel aus 6 Messungen ergab sich G=2,224. Mit Hilfe des Molekulargewichtes 311,4 wurde daraus durch Rechnung festgestellt:

> Molekularvolumen: V = 140,1Topische Parameter:  $\chi = \psi = 5,560$  $\omega = 4,531$

### 3. Untere Bildungstemperatur von MnCl<sub>2</sub>. 4 KCl.

Um die untere Existenzgrenze des Chlormanganokalits festzulegen, wurde ein Dilatometer in dem durch die Formel angezeigten Verhältnis mit den beiden Componenten gefüllt. Beim Erwärmen zeigte sich eine Ausdehnung bei 62,60. Das gleiche Resultat gab ein zweites Dilatometer mit etwas anderer Füllung. Um zu sehen, ob wirklich bei 62,60 die Bildungsmöglichkeit des MnCl2.4 KCl anfängt, wurden Krystallisationsversuche bei ungefähr 750 vorgenommen, die nach langem Probieren Krystalle eines Salzes lieferten. Es stimmt mit dem Chlormanganokalit, wie ihn L. J. Spencer<sup>1</sup>) beschrieben hat, in der chemischen Zusammensetzung und in den physikalischen Eigenschaften überein.

MnCl<sub>2</sub>.4 KCl. Zwei Analysen des Doppelsalzes zeigten seinen chemischen Bestand:

	Gefu	nden:	Berechnet für:
	I.	11.	$MnCl_2$ . 4 $KCl$
Gew. $0/0 Mn$	13,59	13,80	12,96
» 0/0 K	34,76	34,87	36,94
» 0/0 Cl	48,99	49,36	50,43
» $^0/_0~H_2O$	2,60	2,04	_
	99,94	100,07	100,00

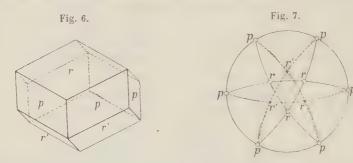
Ausganzentsprechenden Gründen wie bei der Analyse des  $MnCl_2$ . 2KCl.  $2H_2O$ (hygroskopisch gehaltenes Wasser, anhaftende Mutterlauge und Umschichtung mit Doppelsalz von anderer Zusammensetzung) muß zu viel  $H_2O$ und nach dessen Abzug zu viel Mn und Cl, aber zu wenig K gefunden werden. Die Analysen führen uns demzufolge beide auf die Formel MnCl2.4 KCl.

Ebenso wie die Analyse zeigt auch die Krystallform die Übereinstimmung

<sup>1)</sup> Min. Magazine, 1908, 15, No. 68, 58-59. Ausz. diese Zeitschr. 48, 664.

260 J. Süss.

unseres Salzes mit dem Chlormanganokalit. Das Doppelsalz krystallisiert in flachen Rhomboëdern 4. Stellung r, deren Randkanten bisweilen durch das Prisma 2. Stellung p abgestumpft werden (Fig. 6 und 7). Auch hier war nur eine Messung der ebenen Winkel der begrenzenden Flächen unter



dem Mikroskop möglich; diese ergab für die Rhombenwinkel an der Spitze ungefähr 440°, während aus den Zahlen von L. J. Spencer, die auch aus nur angenäherten Messungen sich herleiten, für denselben Winkel 140°24′ folgt. Legt man den Wert 410° der Berechnung zugrunde, so ergibt sich: (4074): (7104) = 58°40′

 $(10\overline{11}) \cdot (110\overline{11}) = 53^{\circ}40$   $(14\overline{2}0) \cdot (10\overline{1}1) = 60^{\circ}40$ Axenverhältnis: a : c = 1 : 0.594.

Die Krystallform ist also einem Rhombendodekaëder sehr ähnlich. Dieser pseudoreguläre Bautypus erscheint als ein ziemlich constantes Gebilde; denn der Chlormanganokalit krystallisiert auch bei hoher Temperatur als Sublimationsproduct in derselben Form, wie bei relativ niederer Temperatur aus wässerigen Lösungen. Auch sonst findet sich in der Natur die gleiche Krystallform nicht nur bei Verbindungen von der Form  $RR_4$   $Cl_6$ , z. B. bei Cd  $Cl_2$ . 4KCl, sondern auch beim Rinneït¹), Fe  $Cl_2$ . 3KCl. Na Cl, vertreten. Bei ihm ist:  $(10\overline{1}4):(\overline{1}104)=57°22'$ , a:c=1:0,5766. Die Ähnlichkeit zwischen Chlormanganokalit und Rinneït ist aber nicht durch Isomorphismus zu erklären. Es liegt ein Fall pseudoregulärer Isotypie vor²). Spaltbarkeit fehlt dem Doppelsalz. Mittels Acetylentetrabromid wurde mehrmals das specifische Gewicht bestimmt und als Mittelwert G=2,340 gefunden. (Spencer: G=2,34). Daraus berechnen sich:

Molekularvolumen: V=483.7 (Mol.-Gew. 424.3) Topische Parameter:  $\chi=7.808$   $\omega=4.638$ 

<sup>1)</sup> H. E. Boeke, N. Jahrb. f. Min. usw. 1909, 2, 19-56. Ref. im übernächsten Hefte dieser Zeitschr.

<sup>2)</sup> F. Rinne u. R. Kolb, Centralbl. f. Min. 1911, 337-342.

Die Krystalle sind optisch einaxig, und zwar sind sie durch eine sehr schwache positive Doppelbrechung ausgezeichnet; dies wird z. B. dadurch charakterisiert, daß eine etwa 2 mm dicke Platte unter dem Mikroskop im convergenten Lichte nur die Farbenringe bis zum Anfang der 4. Ordnung zeigt 1). Die Polarisationsfarben der 1. Ordnung sind etwas anomal, besonders ein sonst nicht erscheinendes Braun tritt auf.

## 4. Umwandlung von MnCl<sub>2</sub>. 4 H<sub>2</sub>O in MnCl<sub>2</sub>. 2 H<sub>2</sub>O in KClhaltigen Lösungen.

Durch das Dilatometer läßt sich noch feststellen, wie der Umwandlungspunkt  $Tetrahydrat \xrightarrow{580} Dihydrat$  (siehe S. 250 u. 251) durch die Gegenwart von KCl erniedrigt wird. Hierzu wurden gepulvertes MnCl. 4 H2O und gepulvertes KCl in ein Dilatometer eingefüllt. Es bildet sich zunächst MnCl<sub>2</sub>. KCl. 2 H<sub>2</sub>O. Die Mengen der beiden Componenten müssen so bemessen sein, daß nach dieser Bildung noch genügend MnCl2.4 H2O für die Umwandlung bleibt. Außerdem muß man berücksichtigen, daß durch die bei der Umwandlung sich bildende Lösung nicht alles MnCl2.KCl. 2H2O aufgezehrt wird. Die Resultate verschiedener Versuchsreihen mit wechselnden Mengenverhältnissen waren: Durch Hinzufügen von Chlorkalium läßt sich der Umwandlungspunkt vom Tetrahydrat zum Dihydrat des Manganchlorürs bis auf 52,80 herabsetzen.

## b) Bestimmung von Löslichkeiten.

Im Vorangehenden handelte es sich um die Bestimmung von Temperaturpunkten. Neben der Temperatur haben wir als zweiten veränderlichen Faktor von Bedeutung die Concentration, das Mengenverhältnis der Componenten in der Lösung. Haben wir erst die Concentration constant gehalten und die Temperatur verändert, so untersuchen wir jetzt bei constanter Temperatur Lösungen, welche die beiden festen Componenten in wechselndem Verhältnis enthalten. Es kommt dabei die Gibbs'sche Phasenregel in Betracht: Anzahl der Phasen +- Anzahl der Freiheitsgrade = Anzahl der Componenten + 2. Dadurch, daß wir bei Atmosphärendruck arbeiten, verfügen wir über eine Freiheit. Halten wir außerdem die Temperatur constant, so vermindern wir nochmals die Zahl der Freiheitsgrade um 1.

Es kommen nun für uns zwei Fälle in Betracht. Bei der Bestimmung der Löslichkeit des Manganchlorürs oder des Kaliumchlorids allein haben wir einen Bodenkörper neben einer Lösung im Gleichgewicht; das sind

<sup>4)</sup> Zum Vergleich sei angeführt, daß ein gleich dicker Quarzschliff mit  $\gamma - \alpha = 0.009$ bei derselben Apparatur etwa 15 Ringe aufweist (im Na-Licht gezählt).

262 J. Süss.

zwei Phasen und zwei Componenten. Es bleibt dann, da wir zwei Freiheiten schon vergeben haben, nach der Phasenregel keine Freiheit mehr übrig. Das bedeutet: die Lösung kann keine beliebige Zusammensetzung mehr haben, der Bodenkörper kann vielmehr bei gegebener Temperatur nur mit einer Lösung von ganz bestimmter Concentration im Gleichgewicht sein.

Im zweiten Falle handelt es sich um drei Componenten und um zwei Bodenkörper. Dann coexistieren drei Phasen, die Anwendung der Phasenregel ergibt: die Lösung muß, wenn Gleichgewicht zwischen ihr und den beiden Bodenkörpern bestehen soll, eine ganz bestimmte Zusammensetzung besitzen. Auf diesem Princip beruhen die Löslichkeitsbestimmungen.

In den folgenden Tabellen ist jede Zahl das Mittel der Resultate aus wenigstens zwei getrennten Löslichkeitsbestimmungen und Analysen, die bis auf 0.1 Gewichtsprocente übereinstimmen. Bei den Punkten, die das Manganchlorür allein als Bodenkörper aufweisen, ist nur das Chlor bestimmt und daraus das  $MnCl_2$  berechnet worden, aber immer so, daß zu jedem Punkte zwei Löslichkeitsbestimmungen gemacht und zu jeder mehrere Chlortitrationen ausgeführt wurden. In den Tabellen sollen die Doppelsalze abgekürzt bezeichnet werden:

 $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O = DI$ .  $MnCl_2$ . 2KCl.  $2H_2O = DII$ .  $MnCl_2$ . 4KCl = DIII.

#### Isotherme bei 60.

Bei der zuerst festgelegten Temperatur von  $6^{\circ}$  wurde eine Löslichkeitsbestimmung des Manganchlorürs allein vorgenommen, weil die in der Literatur vorhandenen Zahlen (siehe S. 252 und Fig. 1) eine sichere Interpolation nicht gestatten. Ferner mußte die Zusammensetzung der Lösung bestimmt werden, die mit KCl und  $MnCl_2.4\,H_2O$  gleichzeitig im Gleichgewicht ist.  $MnCl_2.4\,H_2O$  und KCl wurden in geeigneter Menge genommen, so daß beide neben der gesättigten Lösung noch als Bodenkörper bleiben; dann ist die Zahl der Phasen drei, die der Komponenten ebenfalls drei; von vornherein haben wir über zwei Freiheitsgrade verfügt, das System besitzt also keine Freiheit mehr, es ist invariant. Bei  $6^{\circ}$  ist die Bestimmung ziemlich einfach, weil es da nur einen solchen invarianten Punkt gibt.

Punkt	Bodenkörper	Molek	ularpro	ocente	Gewichtsprocente		
		$MnCl_2$	KCl	$H_2O$	$MnCl_2$	KCl	$H_2O$
$\begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix}$	$MnCl_2$ , 4 $H_2O$ $MnCl_2$ , 4 $H_2O + DI + KCl$ KCl	8,78 8,29 —	3,36 6,75	91,22 88,05 93,25	40,23 35,94	9,41 23,06	59,77 54,65 76,94

				Isotherme	bei	28,4	0.
Bei	28,40	treten	zwei	invariante	Pu	nkte	auf.

Punkt	Bodenkörper	Molekularprocente			Gewichtsprocente		
		$Mn Cl_2$	KCl	$H_2O$	$MnCl_2$	KCl	$H_2O$
D	Mn Cl <sub>2</sub> . 4 H <sub>2</sub> O	10,28		89,72	44,46		55,54
E	$MnCl_2$ . 4 $H_2O + DI$	10,99	3,71	85,30	43,28	8,66	48,06
F	DI + DII + KCl	9,80	5,90	84,30	38,65	13,79	47,56
G	KCl	_	8,16	91,84	-	26,91	73,09

## Zusammensetzung der Lösung,

die mit  $MnCl_2$ .  $4H_2O$ ,  $MnCl_2$ .  $2H_2O$  und  $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O$  im Gleichgewichte ist  $(52,8^{\circ})$ .

Punkt	Bodenkörper	$oxed{ Molekular procent} egin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			Gewichtsprocente		
J	$MnCl_2$ . 4 $H_2O+MnCl_2$ . 2 $H_2O+DI$	13,42	2,78	83,80	50,44	6,01	43,85

# Löslichkeit des Manganchlorürs beim Umwandlungspunkt

$$\mathit{MnCl}_2.\,4\,H_2O \overset{58,30}{\rightleftharpoons} \mathit{MnCl}_2.\,2H_2O.$$

Punkt	, Bodenkörper	Molekularprocente			Gewichtsprocente		
runkt	Bouonkorpor	$MnCl_2$	KCl	$H_2O$	$MnCl_2$	KCl	$H_2O$
K	$MnCl_2$ . 4 $H_2O + MnCl_2$ . 2 $H_2O$	43,29	_	86,71	51,72		48,28

#### Isotherme bei 62,60.

Die Isotherme bei 62,6° ist bei weitem schwieriger festzustellen, denn bei dieser Temperatur treten drei invariante Punkte auf, und es erfordert mehrmaliges Probieren, ehe man sicher ist, daß die beiden richtigen Bodenkörper neben der Lösung im Gleichgewichte sind. Es wurde gefunden:

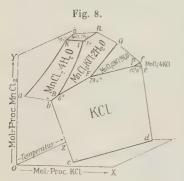
Punkt	Bodenkörper	Molek	ularpro	cente	Gewichtsprocente		
		$MnCl_2$	KCt	$H_2O$	$MnCl_2$	KCl	$H_{2}O$
L	$MnCl_2$ . 2 $H_2O$	13,36		86,64	51,86		48,14
M	$MnCl_2$ . $2H_2O+DI$	13,71	3,09	83,20	49,95	6,67.	43,38
N	DI + DII	11,94	5,72	82,34	44,05	12,49	43,46
P	DII + DIII + KCl	9,73	8,37	81,90	36,85	18,77	44,38
Q	KCl	_	10,03	89,97		31,57	68,43

# c) Temperatur-Concentrations-Diagramm KCl- $MnCl_2$ -- $H_2O$ .

Die Zahlenwerte gewinnen an Übersichtlichkeit, wenn wir sie diagrammatisch aufzeichnen. Wir wählen zunächst im Raume drei auf einander senkrechte Axen OX, OY, OZ (Fig. 8):

OX = Molekularproc. KCl OY = Molekularproc.  $MnCl_2$ OZ = Temperatur.

Aus der Zusammenstellung der isothermen Schnitte erhält man dann ein räumliches Modell. Darin hat man eine Reihe von Gleichgewichtsflächen für Lösungen, die mit verschiedenen Bodenkörpern coexistieren.



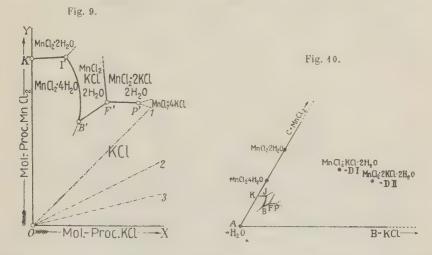
Den größten Raum nimmt die Fläche c b B F P e d ein, welche Lösungen veranschaulicht, die an Sylvin gesättigt sind. Daran grenzt in der Strecke b B die analoge Fläche a b B J K für  $MnCl_2$ .  $4H_2O$ . Oberhalb  $6^o$  werden die beiden Felder durch das Existenzgebiet B F g h J von  $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O$  getrennt, sodaß bei Temperaturen über  $6^o$  die Paragenese  $MnCl_2$ .  $4H_2O+KCl$  unmöglich wird. Bei  $28,4^o$  beginnt das Doppelsalz  $MnCl_2$ . 2KCl.  $2H_2O$  existenzfähig zu werden; wir er-

halten daher ein neues Gleichgewichtsgebiet FPfg, das sich zwischen das KCl-Feld und die DI-Fläche einschiebt. Schließlich tritt bei  $62,6^{\circ}$  als wasserfreies Doppelsalz der Chlormanganokalit auf, dessen vermutliches Ausscheidungsfeld eine Lage besitzt, die durch Pef wiedergegeben ist. Inzwischen hat bei  $52,8^{\circ}$  neben einer Lösung, die gleichzeitig an DI gesättigt ist, die Entwässerung des Manganchlorürtetrahydrates zum Dihydrat begonnen, die sich bis  $58,3^{\circ}$  beim reinen Manganchlorür fortsetzt. Oberhalb der Strecke JK existiert  $MnCl_2.2H_2O$ , sodaß die Linie Jh Lösungen angibt, die neben dem Doppelsalze DI das Dihydrat als Bodenkörper enthalten. Die Punkte a-i sind nicht bestimmt worden. Es sind willkürlich angenommene Punkte zur Abgrenzung des Diagramms.

Leichtere graphische Bestimmung und genaues zahlenmäßiges Abmessen wird ermöglicht, wenn man aus der Raumfigur in die Ebene übergeht und das Modell auf die Ebene  $O\ X\ Y$  senkrecht projiciert. Wir erhalten auf diese Weise Figur 9. In ihr entsprechen die mit Strichen versehenen Punkte den Punkten der Figur 8. Die Verbindungslinien der Punkte sind willkürlich, z. T. geradlinig gezogen.

Endlich sei noch eine andere Darstellung gegeben, die alle drei Componenten  $MnCl_2$ , KCl und  $H_2O$  gleichmäßig berücksichtigt. In Fig. 40 sind

in den Eckpunkten A B C eines gleichseitigen Dreiecks die drei Componenten dargestellt. Dann finden sich auf den Seiten des Dreiecks, in Molekularprocenten ausgedrückt, die Mischungen von je zwei Componenten,



während Complexe mit allen drei Componenten durch Punkte im Innern versinnbildlicht werden, sodaß z. B. das Doppelsalz  $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O$  in den Punkt DI zu liegen kommt. Die Lösungen, die der Fig. 9 entsprechen, nehmen hierbei nur einen kleinen Teil das Diagramms in Anspruch.

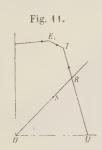
### d) Folgerungen aus dem Diagramm.

Ein solches Diagramm läßt erkennen, welches Salz aus einer Lösung von bestimmter Zusammensetzung bei einer gegebenen Temperatur auskrystallisieren muß, und umgekehrt, welche Concentration in der Lösung und welche Temperatur man wählen muß, um dieses oder jenes Salz zu erhalten. Wir sehen jetzt, daß O. Mügge das Doppelsalz DI auch bei gewöhnlicher Temperatur bekommen konnte, weil dessen Existenzgebiet sich bis  $+6^{\circ}$  erstreckt. »Ein kleiner Überschuß von Manganchlorür« ist »vorteilhaft«, sonst fällt zunächst KCl aus.

Das Diagramm zeigt ferner, wie von einer bestimmten Lösung aus der Krystallisationsgang erfolgt. Ein Beispiel wird am besten zeigen, wie das geschieht. Wir lösen das Salz  $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O$  auf. Dann hat die Lösung eine Zusammensetzung, die durch einen Punkt der Linie OR (Fig. 11), etwa durch S, wiedergegeben wird. Wir wollen bei etwa  $20^{\circ}$  das Wasser verdunsten lassen, dann ändert sich das Verhältnis von  $MnCl_2$  und KCl nicht, die Lösung bewegt sich von S nach R. Bei R treffen wir auf die Linie TU, die Lösung ist gesättigt an KCl, und bei weiterem Verdunsten fällt Chlorkalium aus. Dadurch verschiebt sich die Zusammensetzung der Lösung

266 J. Süss.

von R nach T. Jetzt wollen wir annehmen, daß das ausgeschiedene Chlorkalium aus der Lösung entfernt werde. Bei T verlassen wir UT und kommen auf die Linie  $TE_1$ , die Ausscheidung des Doppelsalzes bedeutet.



Die Zusammensetzung des Doppelsalzes haben wir auf der Linie OR zu suchen. Wenn wir das Salz aus der Lösung sich ausscheiden lassen, entfernen wir uns von dieser Linie OR. Also muß der figurative Punkt der Lösung auf der Linie  $TE_1$  fortwandern. In  $E_1$  ist der Krystallisationsendpunkt erreicht, dort beginnt  $MnCl_2.4H_2O$  auszufallen. Das würde den darstellenden Punkt der Lösung nach T zu verschieben; also erscheint wieder  $MnCl_2.KCl.2H_2O$ . In Wirklichkeit fallen beide Salze zusammen aus und die Lösung be-

hält die durch  $E_{\rm t}$  gegebene Zusammensetzung, bis alles Wasser verdunstet ist, soweit es nicht als Krystallwasser mit in den festen Zustand übergeht.

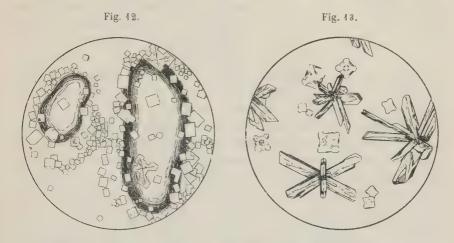
Nur wenig anders gestaltet sich der Verlauf, wenn man das ausgeschiedene Chlorkalium nicht entfernt. Sobald der Punkt T erreicht ist, hört KCl auf, neben der Lösung bestandfähig zu sein; als Bodenkörper kann neben der gesättigten Lösung von T an nur das Doppelsalz  $MnCl_2$ .  $KCl.2H_2O$  existieren. Das Chlorkalium wird aufgezehrt, und zwar so, daß immer eine gewisse Menge Lösung mit einem Teil Kaliumchlorid zu dem Doppelsalz sich umsetzt; dabei muß fortgesetzt Wasser verdunsten. Das wird so lange dauern, bis kein Chlorkalium mehr zur Verfügung steht. Entweder ist alles aufgezehrt, dann ist in unserem Falle, bei der Ausgangslösung, die wir angenommen haben, der Krystallisationsprozeß zu Ende, oder ein Teil des KCl ist durch neugebildetes Doppelsalz überkrustet. Es ist dann so gut, als wäre das Kaliumchlorid entfernt worden, der darstellende Punkt der gesättigten Lösung wandert auf  $TE_4$  fort. Während der ganzen Dauer der Umsetzung behält die Lösung die Zusammensetzung T.

Dieser Krystallisationsgang erklärt die Beobachtung von Saunders, daß sich das Doppelsalz  $MnCl_2.KCl.2H_2O$  nicht umkrystallisieren läßt; es ist incongruent.

Das durchgeführte Beispiel läßt sich im kleinen unter dem Mikroskop sehr gut verfolgen. Wir nehmen einen Tropfen Wasser auf einen Objectträger und bringen ein Körnchen von dem Doppelsalz  $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O$  hinein. Das Salz zerfällt unter Bildung von zahlreichen kleinen Würfelchen von KCl, die wie ein Kranz den großen sich abrundenden Krystall umgeben. Fig. 42, die diesen Augenblick festhält, erinnert an die Resorptionsränder um Hornblende und Biotit in Oberflächengesteinen, für die wir wohl eine entsprechende Entstehung anzunehmen haben 1). Schließlich

<sup>1)</sup> Hierzu vergleiche F. Rinne, Fortschr. d. Min. 1911, 1, 181-220.

werden freilich auch die KCl-Würfel wieder aufgezehrt. Beim Verdunsten des Tropfens erscheinen zunächst Würfelchen von Kaliumchlorid mit ganz zarter, aber scharfer Umrandung. Sie werden größer und dicker, und dann erscheinen die Würfelecken häufig abgestumpft durch Oktaëderslächen. Mit einem Male schießen die durch ihre starke Brechung auffallenden, langen und dünnen Krystalle des Doppelsalzes an, immer strahlenförmig

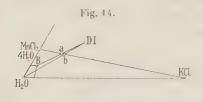


zu Gruppen vereinigt. Während sie rasch wachsen, werden gleichzeitig die KCl-Würfel wieder aufgezehrt. Das Auflösen schreitet in der Mitte der Würfelflächen am schnellsten vor, während die Ecken länger stehen bleiben (s. Fig. 43). Zumeist wird einiges von dem Chlorkalium überkrustet, das übrige vollständig aufgelöst.

Die beiden anderen Doppelsalze, die zwischen  $MnCl_2$  und KCl existieren, sind ebenfalls incongruente Bildungen; denn die Linie, auf der wir die Zusammensetzung des Salzes selbst oder einer Lösung davon zu suchen haben (Linien 04, 02 und 03 in Fig. 9), trifft das Existenzfeld des Doppelsalzes nicht; sie verläuft vielmehr immer im Ausscheidungsgebiet vom Chlorkalium. Wenn man also z. B. eine Lösung von  $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O$  oberhalb von  $62,6^{\circ}$  verdunsten läßt, so wird sich zunächst Chlorkalium ausscheiden, dann entsteht der Chlormanganokalit, und das KCl wird wieder verschwinden. Auch der Chlormanganokalit wird aufgezehrt werden, an seiner Stelle bildet sich das tetragonale Doppelsalz, und dieses setzt sich schließlich mit der Lösung zusammen zu dem triklinen  $MnCl_2$ . KCl.  $2H_2O$  um.

Um bei der dilatometrischen Bestimmung der unteren Bildungsgrenze eines Doppelsalzes, etwa des  $MnCl_2.KCl.~2H_2O$ , den größten Volumeffekt und damit die günstigste Bedingung für genaue Beobachtung zu erhalten, kann man sich mit Vorteil des Dreieck-Diagramms bedienen. Die Volumvermehrung wird in dem angenommenen Falle am größten sein,

wenn möglichst viel von dem Doppelsalz entsteht, wenn also weder von  $MnCl_2.4\,H_2O$  noch von KCl ein Rest bleibt. Das Diagramm zeigt, daß bei vollständiger Umsetzung die Mischung a (Fig. 14) ohne Rest sich auf-



teilen kann in gesättigte Lösung von der Zusammensetzung B und in DI, daß aber bei jedem anderen Mengenverhältnis der beiden Einzelsalze  $MnCl_2$ .  $4H_2O$  und KCl das eine nicht ganz verbraucht wird. Mischen wir die beiden Salze so, daß sich  $MnCl_2$ : KCl wie 4:4 verhält, so

teilt sich der Complex (dargestellt durch den Punkt b) in Lösung, Doppelsalz DI und KCl auf. Diese Mischung bietet also, da sie überflüssiges KCl enthält, nicht die beste Versuchsbedingung.

Man kennt freilich die genaue Lage des Punktes B vorher nicht, aber man weiß doch ungefähr, an welche Stelle des Dreiecks er zu liegen kommt. Wenn außerdem die Zusammensetzung des entstehenden Doppelsalzes bekannt ist, so ist damit angenähert die für den Versuch günstigste Mischung gegeben.

Die vorliegende Arbeit wurde, angeregt durch Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. Rinne, im Institut für Mineralogie und Petrographie ausgeführt. Für die Förderung, die meine Arbeit durch gute Ratschläge und wertvolle Hilfe erfahren hat, bin ich meinen verehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. Rinne, Herrn Prof. Dr. H. E. Boeke und Herrn Prof. Dr. R. Nacken zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie.

# XVII. Zwei Quarze von Alexander County.

Von

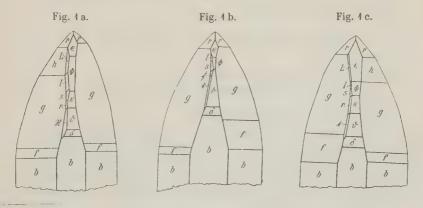
J. E. Pogue in Washington und V. Goldschmidt in Heidelberg.

(Mit 8 Textfiguren.)

Über den Quarz von Alexander County, N.-Carolina, besitzen wir eine wichtige Abhandlung von G. v. Rath 1), ferner Beiträge von Hidden und Washington 2) und von Miers 3). Über Ätzfiguren von Quarzen dieses Fundortes haben wir Angaben von Molengraaff 4). Es zeigt jedoch dieses Vorkommen einen solchen Reichtum an Formen, daß weitere Untersuchungen noch manches Neue bringen werden.

In dem National-Museum in Washington befindet sich eine große Zahl von Krystallen dieses Fundortes, ebenso in der Sammlung von V. Goldschmidt. Von diesen mögen hier zwei Krystalle beschrieben werden, die besonders bemerkenswert erscheinen. Zugleich möge eine Mitteilung über die Art der Untersuchung gemacht werden.

Die Messung geschah in Heidelberg am zweikreisigen Goniometer. Sie bot keine Schwierigkeit.



- 1) Diese Zeitschr. 1885, 10, 456.
- 2) Amer. Journ. 4887, 33, 504. Ref. diese Zeitschr. 4888, 14, 304.
- 3) Ebenda 1893, 46, 420. Ref. diese Zeitschr. 1895, 25, 11.
- 4) Diese Zeitschr. 4890, 17, 467.

Krystall 1. Sammlung des National-Museums in Washington.) Dimensionen: 9 mm dick, 45 mm hoch. Ein Rechtsquarz.

Fig. 1 a, b, c stellen den Krystall von 3 Seiten möglichst naturgetreu dar. Fig. 3 gibt ein gnomonisches Bild seiner Formen.

Beobachtete Formen:

Buchst.: 
$$b$$
  $r$   $Q$   $\hat{Q}$   $h$   $\kappa$   $g$   $\vartheta$   $f$  Symb.  $G_1$ ;  $pq = \infty 0 + 10 - 10 - \frac{9}{7}0 + 20 - 20 + 30 - 30 + 40$  Bravais:  $10\overline{1}0$   $10\overline{1}1$   $\overline{1}011$   $\overline{9}097$   $20\overline{2}1$   $\overline{2}021$   $30\overline{3}1$   $\overline{3}031$   $40\overline{4}1$ 

Buchst.: 
$$\delta$$
 s L·  $J$  r. f· t·  $\Re$   
Symb.  $G_1$ :  $pq = -60$  1 +13 +15 -41 -31 -21 -41  
Bravais: 6061 1121 3253 7.6.13.7 4373 3252 2131 7.3.10.3

Die mit \* bezeichneten Formen sind neu für Quarz.

 $\Phi = -\frac{9}{7}$ 0 (9097) erscheint mit 3 guten Flächen. Messung und Rechnung stimmen gut.

Gemessen: 
$$\varphi \varrho = 0^{\circ}05'; 58^{\circ}37'$$
  
0 10; 58 28  
0 01; 58 35 berechnet:  $\varphi \varrho = 0^{\circ}-; 58^{\circ}31'$ 

Die Form kann als gesichert gelten.

 $J=+1\frac{6}{7}$  (7.6.13.7) erscheint mit 3 guten Flächen. Messung und Rechnung stimmen gut.

Gemessen: 
$$\varphi \varrho = 27^{\circ}30'; 63^{\circ}57'$$
  
27 45; 64 08  
27 29; 63 58 berechnet:  $\varphi \varrho = 27^{\circ}27'; 63^{\circ}56'$ 

Die Form kann als gesichert gelten.

 $r=-\frac{4}{3}1$  (4373) erscheint mit 2 guten Flächen. Messung und Rechnung stimmen gut.

Gemessen: 
$$\varphi \varrho = 25^{\circ}13'; 68^{\circ}43' \\ 24 \ 56; 68 \ 59'$$
 berechnet:  $\varphi \varrho = 25^{\circ}17'; 68^{\circ}47'$ 

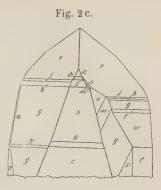
Die Form kann als gesichert gelten.

Von einer Discussion der Zahlen in der Zonenreihe wurde abgesehen. Das Zahlenbild erscheint unklar. Hieran durfte die Unsicherheit der publicierten Symbole Schuld sein. Sie zeigen Unsicherheit in bezug auf die Zahlen, ganz besonders auch in bezug auf das Vorzeichen  $\pm$ . Klarheit gewinnen wir erst durch eine kritische Durcharbeitung der Quarzformen in Verbindung mit reichlichen Neubeobachtungen an gutem Material.

Krystall 2. Sammlung V. Goldschmidt.) Dimensionen: Dicke 10 mm; Höhe 18 mm. Ein Linksquarz. Fig. 2 a, b, c zeigt den Krystall von 3 Seiten möglichst naturgetreu. Fig. 4 gibt ein gnomonisches Bild seiner Formen.







#### Beobachtete Formen:

Buchst.:  $\zeta$  c C  $\beta$   $\Psi$  s n u n: n: n: y x: Symb.  $G_1$ ; pq = -40 + 60 + 70 - 70 - 41.0 4 +31 - 34  $+\frac{1}{3}$ 04  $-\frac{1}{3}$ 04 +44 - 54 Bravais:  $\overline{404}$ 1 60 $\overline{61}$ 1 70 $\overline{71}$ 4  $\overline{707}$ 1  $\overline{41}$ 1.0.41.1 41 $\overline{21}$ 3 13 $\overline{41}$ 3 144 10.3. $\overline{43}$ 3  $\overline{40}$ 3.13.3 41 $\overline{31}$ 5  $\overline{164}$ 

Von diesen sind die mit \* bezeichneten neu. Sie sind durch die folgenden Messungen gesichert:

Buch- stabe Symb.	Gemessen		Berechnet		Bemerkungen			
stabe Symb.	$\varphi_1$	Q	$\varphi_1$	Q				
$\omega_{\cdot} = + \frac{5}{2}0$	0002	72053	00001	720311	Mit 1 guten Fläche.			
$\Theta = +\frac{100}{3}$		76 24	0 00	76 42	Mit 2 guten Flächen.			
	0 03	76 44						
$\vartheta_{\cdot} = -\tfrac{100}{3}$		76 47	0 00	76 42	Mit 3 guten Flächen.			
		76 46 76 54						
$\eta : = + \frac{7}{2}0$	0 21	77 44	0 00	77 49	Mit 2 guten Flächen.			
	0 04	77 44						
n: = +101	13 03	78 32	12 44	78 40	Mit 1 guten Fläche.			
$n. = -\frac{10}{3}1$	12 53	78 44	12 44	78 40	Mit 4 guten Fläche.			

Die Discussion der Zahlen ergibt folgendes Bild:

#### Zonenstück po.

Buchst. 
$$r$$
  $i$   $h$   $\cdot$   $m$   $g$ 

Symb.  $pq = +10$   $+\frac{5}{3}0$   $+20$   $(+\frac{7}{3}0)$   $+\frac{5}{2}0$   $+30$ 
 $p-1$   $=$  0  $\frac{2}{3}$  1  $(\frac{4}{3})$   $\frac{3}{2}$  2

 $v:(2-v)$   $=$  0  $\frac{1}{2}$  1  $(2)$  3

Die neue Form  $\omega$  paßt gut in die Reihe.  $+\frac{7}{3}$ 0, noch nicht beobachtet, bleibt zu erwarten.

Buchst.: 
$$g$$
  $\overset{*}{\varnothing}$   $\overset{*}{\eta}$ :  $D$   $f$  Symb.  $pq = +30$   $+\frac{1}{3}{}^{0}$ 0  $+\frac{7}{2}$ 0  $+\frac{1}{4}^{5}$   $+40$   $p-3$   $=$  0  $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{3}{4}$   $4$   $v: (4-v) = 0$   $\frac{1}{2}$   $4$   $3$   $\infty$ 

Die neuen Formen  $\Theta\eta$  passen gut in die Reihe.

Zonenstück - po.

Buchst.: 
$$9$$
  $\Gamma$   $\frac{*}{2}$   $7$   $\zeta$  Symb.  $pq = -30$   $-\frac{2}{7}30$   $-\frac{1}{3}0$   $-\frac{7}{2}0$   $-40$   $3-p = 0$   $\frac{2}{7}$   $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$   $4$   $v: (4-v) = 0$   $\frac{2}{5}$   $\frac{1}{2}$   $4$   $\infty$ 

Unser neues  $\vartheta$  paßt gut in die Reihe. Auffallend ist dagegen die Zahl  $\frac{2}{5}$ , entsprechend  $-\frac{2}{4}30$ . Diese Form ist von Des Cloizeaux gegeben als  $e^{\frac{13}{10}1}$ . G. vom Rath gibt dasselbe Symbol wieder<sup>2</sup>). Die Messungen beider passen jedoch besser auf unser  $-\frac{1}{3}0$ , wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Gemessen: Des Cloizeaux (S. 528) 
$$e^{\frac{1}{2}}$$
 :  $e^{\frac{13}{10}}$  = 24049' Rath (S. 159)  $-R$  :  $-2\frac{1}{7}^3R$  = 25 03  $-24055'$  Berechnet:  $-40$  :  $-2\frac{1}{7}^30$  = 24 46  $-40$  :  $-1\frac{1}{9}^30$  = 24 55

Darnach erscheint  $-\frac{1}{3}$ 0 als gesichert,  $-\frac{2}{7}$ 0 dagegen als fraglich.

Das neue  $n:=+\frac{10}{5}$ l paßt gut in das folgende Zonenstück:

Buchst. 
$$u$$
.  $n$ :  $y$ . Symb.  $pq = +34$   $+\frac{10}{3}4$   $+44$   $p-3 = 0$   $\frac{1}{3}$   $4$   $v: (4-v) = 0$   $\frac{1}{2}$   $\infty$ 

Das neue  $\mathbf{n} = -\frac{10}{9}\mathbf{l}$  paßt gut in das folgende Zonenstück:

Buchst. u. 
$$\dot{n}$$
:  $\dot{n}$ :  $\dot{\Sigma}$ :  $\dot{n}$ : Symb.  $pq = -34$   $-\frac{1}{3}04$  .  $-\frac{7}{2}4$   $-44$   $3-p$  0  $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$  I  $v:(4-v) = 0$   $\frac{1}{4}$  4  $\infty$ 

Die Unterscheidung von ± 10 geschah durch Ätzung mit Flußsäure. Um dabei die Flächen der interessanten Krystalle zu schonen, wurde bei beiden verschieden verfahren.

Krystall 1 gehörte zu einer Anzahl Krystalle so ähnlicher Ausbildung, daß ohne Gefahr einer Verwechslung einer derselben zur Ätzung genommen werden konnte.

Am Krystall 2 wurden mit Hilfe eines (noch nicht publicierten) Schleifgoniometers, das seit einer Reihe von Jahren im Institut von Goldschmidt in Gebrauch ist, am unteren, nicht ausgebildeten Ende des

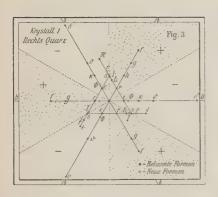
<sup>1)</sup> Mém. s. l. crist. et la struct. int. du Quarz. 40. 4856, 448, 432, 528.

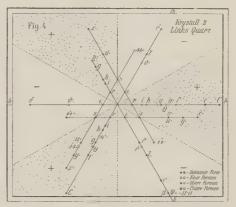
<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1885, 10, 159.

Krystalls die 6 Rhomboëderslächen ± 40 orientiert angeschlissen. Die Ätzung geschah dann in der Weise, daß das obere (ausgebildete) Ende durch eine Hülle geschützt wurde, die aus einem Gemisch von geschmolzenem Schwefel und Flußspat besteht. Eine solche Hülle wurde zum gleichen Zweck bei den Untersuchungen von Zinkblende von Ph. Hochschild¹) angewendet.

Zur Bestimmung der Lichtdrehung wurde dann mit Hilfe des gleichen Schleifgoniometers an das untere Ende beider Krystalle eine orientierte Basisfläche angeschliffen und darauf das untere Ende abgeschnitten. Dann wurde die Abschnittfläche mit der angeschliffenen Basis parallel ge-

Fig. 3. Fig. 4.





schliffen. In der so erhaltenen orientierten Planparallelplatte konnte die Lichtdrehung unter dem Mikroskop bestimmt werden. So ließen sich, ohne den Krystall wesentlich zu beschädigen, die nötigen Ätzungen und optischen Versuche ausführen.

Krystall 1 zeigte sich als Rechtsquarz, Krystall 2 als Linksquarz. Dies ist in Übereinstimmung mit der Regel von Rose, nach der man die Lichtdrehung an der Lage der S-Flächen und der Trapezoëder erkennen kann. Nach dieser Regel sitzen beim Linksquarz die S-Flächen links von +10 und rechts von -10. Umgekehrt sitzen beim Rechtsquarz die S-Flächen rechts von +10, die Trapezoëder rechts von +10 und links von -10.

Diese Anordnung zeigen die gnomonischen Bilder der beiden Krystalle Fig. 3 und 4.

<sup>4)</sup> Jahrb. f. Min. 4908, Beil.-Bd. 26, 209. Ausz. diese Zeitschr. 49, 397.

# XVIII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

 J. Beckenkamp (in Würzburg): Bemerkung zu der Mitteilung von V. M. Goldschmidt: Über die Winkeländerung der Krystalle bei tiefen Temperaturen.

In dieser Zeitschr. 51, 23 bemerkt V. M. Goldschmidt, daß nach der von mir an verschiedenen Stellen dieser Zeitschrift zugrunde gelegten kinetischen Theorie die Krystalle beim absoluten Nullpunkt zu einem ungeordneten Molekelhaufen zerfallen müßten; daß ferner die Amplituden der von mir postulierten Schwingungen mit sinkender Temperatur kleiner werden müßten, während die

Beobachtung für das Gegenteil spreche.

Diese Ansicht Goldschmidt's beruht auf einer Verwechslung zweier verschiedener Strahlenarten. Die von mir zur Regelung der Molekularabstände postulierten Strahlen haben, wie ich nicht nur im Text an den verschiedensten Stellen ausdrücklich bemerkt habe, und wie es auch sämtliche beigefügten Figuren erkennen lassen, und wie es auch endlich der Sache nach gar nicht anders gedacht werden kann, ungefähr die Größenordnung der Molekularabstände; sie liegen also im Ultravioletten, und zwar weit außerhalb des sichtbaren Spectrums. Die kalorisch wirkenden Strahlen liegen überwiegend im Ultraroten und endigen im sichtbaren Spectrum. Der absolute Nullpunkt hat nur Geltung für die kalorisch wirkenden Strahlen.

Sowohl die kalorisch wirkenden Strahlen als auch die erwähnten ultravioletten Strahlen müssen freilich auf den Energieinhalt der Atome zurückgeführt werden. Faßt man den die beiden Strahlenarten erregenden Energieinhalt kinetisch auf, so müssen beide Arten von Vibrationen im Krystall polarisiert sein und den Resonanzbedingungen unterliegen. Könnte man von den ultravioletten Schwingungen absehen, dann wäre die bei der Krystallisation freiwerdende Wärme ein Maß für die Resonanz der kalorisch wirkenden Schwingung.

Die von Goldschmidt erwähnten Beobachtungen sprechen nicht gegen, sondern für die von mir entwickelte Theorie.

## 2. V. M. Goldschmidt (in Kristiania): Erwiderung.

Erst in obiger Notiz unterscheidet J. Beckenkamp zwischen ultraroter und ultravioletter Eigenschwingung. In der von mir besprochenen Abhandlung (Sitz.-Ber. Phys.-med. Ges., Würzb. 1911) schreibt er den ganzen thermischen Energieinhalt seinen hypothetischen Schwingungen zu, wie aus folgenden drei Citaten hervorgeht:

» Wir müssen annehmen, daß von den einzelnen Atomen Wellen ausgehen, deren Schwingungszahlen den Atomgewichten proportional sind. Als Erreger dieser Wellen kann man gleiche Uratome annehmen, aus welchen alle Elemente zusammengesetzt sind« (S. 45).

»Bei der Entwickelung meiner Theorie der stehenden Wellen waren für mich

in erster Linie maßgebend 1. die Grundvorstellung der mechanischen Wärmetheorie, daß die Atome bezgl. deren Bestandteile infolge ihres Wärmeinhaltes Schwingungen ausführen, . . . « (S. 30).

» Die Schwingungen der Uratome und der Elektronen stellen den Wärmeinhalt des Krystalls dar. Während bei Gasen und bei Flüssigkeiten die Wärmebewegungen unregelmäßig und fortschreitend sind, verlaufen sie bei Krystallen in bestimmten Bahnen; sie besitzen bei höherer Temperatur eine größere, bei niedrigerer Temperatur eine geringere Intensität« (S. 36).

Es ist somit J. Beckenkamp, welcher ultrarote und ultraviolette Schwingungen verwechselt hat. Auch in ihrer neuen Form steht übrigens seine Theorie in Widerspruch mit der Erfahrung, vergl. z. B. folgendes Citat aus der oben erwähnten Abhandlung:

»Die gegenseitigen Abstände der Atome, d. h. die Längen der stehenden Wellen, müssen demnach den Atomgewichten umgekehrt proportional sein« (S. 45).

Demzufolge müßte das Atomvolum isomorpher Elemente umgekehrt proportional der dritten Potenz des Atomgewichts sein.

#### 3. B. Ježek (in Prag): Allcharit, ein wahrscheinlich neues Mineral. Mit 4 Textfigur.

Bei der Untersuchung des neuen interessanten Thalliumminerals Vrbait¹) von Allchar in Macedonien fand ich auch drei Krystalle eines anderen, wahrscheinlich auch neuen Minerals, welches nur krystallographisch untersucht werden konnte, und veröffentliche hier die Resultate meiner Messungen, um die Besitzer von Allcharmaterial darauf aufmerksam zu machen und das Auffinden von neuen Krystallen zu fördern oder aber um die Identificierung mit einem schon bekannten Mineral zu ermöglichen.

Herr Prof. Dr. V. Goldschmidt in Heidelberg hat auf meine Bitte das Handexemplar seiner vorzüglichen »Winkeltabellen«²), in welchem auch die Werte der neueren Minerale verzeichnet sind, durchgesehen und mir mitgeteilt, daß keine den von mir am Allcharit gemessenen entsprechen. Für diese große Liebenswürdigkeit danke ich herzlichst auch hier.

Vrbait, das neue rhombische Sulfarsenat von der Zusammensetzung  $Tl.4s_2SbS_5$ , wurde in Gestalt von schönen kleinen, ringsum ausgebildeten tafeligen oder pyramidalen Krystallen in einem Gemenge von körnigem und erdigem Realgar mit blätterigem und erdigem Auripigment von Allchar eingewachsen vorgefunden. Die Isolierung der Krystalle geschah, nachdem eine chemische Isolierung durch Auflösen der Arsensulfide untunlich war, mechanisch durch Zerkleinerung der Stücke mit einer Zange und dann Zerdrücken durch mäßigen Druck. Das so gewonnene ziemlich kleinkörnige Material wurde dann durch Sieben in sechs Kategorien von verschiedener Korngröße getrennt, und nachdem eine größere Differenz zwischen der Dichte des Vrbait (D=5,3) und der begleitenden Arsenminerale festgestellt worden war, diese Eigenschaft zur Trennung mitbenutzt. Aus den Proben einer jeden Kategorie wurden die leichteren Mineralkörner

<sup>4)</sup> B. Ježek, Vrbait, nový thallnatý minerál z Allcharu v Macedonii, Rozpravy České Akademie v Praze, třída II., 21, 1912, čís. 26. Eine ausführliche Abhandlung über Vrbait wird im nächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheinen.

<sup>2)</sup> Außer den »Winkeltabellen« sind noch: das Handbuch von Hintze, Dana's Mineralogie (bis 4909), Groth's Chemische Krystallographie, die letzten Hefte dieser Zeitschrift, die Übersichten neuer Minerale von Gaubert, Köchlin, Schwantke, Spencer und die Übersichten der Fortschritte der Mineralogie von F. Slavík böhmisch in »Věstník Česke Akademie v Praze, bis 4909) durchgesehen worden.

mittelst einer Batea unter Wasser entfernt und die Vrbaitkrystalle in der Mitte des Gefaßes concentriert. Aus diesem Concentrate, welches natürlich noch viel Realgar und Auripigment enthielt, wurden dann die kleinen schönen Vrbaitkrystalle mit einer Lupe herausgelesen. Dabei fand ich auch drei Krystalle eines nadelförmig ausgebildeten Minerals, welches dem Antimonit sehr ähnlich war und anfänglich auch für Antimonit gehalten wurde. Deswegen wurde den Krystallen nicht viel Aufmerksamkeit gewidmet, und so geschah es, daß der großte, über 5 mm lange Krystall mit Terminalflächen wieder unter das andere,



zum weiteren Sieben bestimmte Material gelangte und später nicht mehr gefunden werden konnte. Erst als eine Spaltungsprobe des zweiten Bruchstückes (ohne Terminalflächen) gezeigt hatte, daß sich das Mineral nicht wie Antimonit verhalte, wurde der dritte Krystall gemessen und diese Messungen bilden den Gegenstand dieser kurzen Mitteilung.

Das Mineral ist unter der Lupe, was Farbe, Glanz und Ausbildung der Krystalle anbelangt, dem Antimonit äußerst ähnlich. Der gemessene Krystall ist in der beigegebenen Figur abgebildet, und die Abbildung veranschaulicht auch möglichst treu das Verhältnis der Breite zur Länge.

Symmetrie: rhombisch (bipyramidal?). Die Elemente sind aus dem Winkel der zwei besten Prismenflächen  $(2\bar{1}0):(\bar{2}\bar{1}0)=130^012'$  und aus dem  $\varrho$  der besten Fläche  $(0\bar{1}1)$   $\varrho=31^013'$  berechnet:

$$p_o = 0,6550$$
  $q_o = 0,6080$   $a:b:e$   $0,9284:4:0,6080.$ 

Die Flächen der Prismenzone reflectierten sehr gut, und alle ihre Signale lagen so gut am Fadenkreuz, daß die Justierung dieser Zone im Äquator für sehr gut gehalten werden mußte. Die ausgedehntesten und vorzüglichsten Flächen waren die des Prismas n {2+0}.

Durch die zweikreisige Messung sind folgende sechs einfache Formen sichergestellt worden:

$$b\{010\}0\infty$$
,  $m\{410\}\infty$ ,  $n\{210\}2\infty$ ,  $u\{041\}04$ ,  $z\{104\}40$ ,  $p\{411\}4$ . Was die Signatur anbelangt, habe ich die des Antimonits Gdt. Winkeltabellen) verwendet.

Der Krystall war nur an einem Ende der verticalen Axe durch Krystallflächen begrenzt, es sei jedoch darauf hingewiesen, daß nicht nur alle Terminalflächen, sondern auch die Flächen der Prismenzone in einer der rhombischen Symmetrie entsprechenden Zahl vollzählig entwickelt waren. Zwei Pyramidentlächen reflectierten kein Signal, waren jedoch mit vorgeschlagener Lupe als winzige leuchtende Dreiecke sichtbar, deren Lage auch noch ziemlich gut den berechneten Werten entsprach.

Da nur ein einziger Krystall gemessen werden konnte, führe ich in der folgenden Übersicht die Messungen einer jeden Fläche im Vergleich mit den aus den angeführten Elementen berechneten Werten und auch die Qualität des reflectierten Signales an. Der Positionswinkel q ist von dem aus den Messungen von  $(2\bar{1}0)$  und  $(2\bar{1}0)$  gegebenen Nullpunkte gerechnet, welcher bis auf die Minute genau mit der Messung der Brachypinakoïdfläche  $b(0\bar{1}0)$  übereinstimmt.

	Signal:	g	>	e	
		Gemessen:	Berechnet:	Gemessen:	Berechnet:
b (010)	gut	+ 0012'	0000′	$90^{0}00'$	90000'
$(0\bar{1}0)$	sehr gut	0 0 0	0 00	90 00	90 00
m (410)	gut	47 34	47 08	90 00	90 00
(470)	sehr gut	47 10	»	»	>>
$(\overline{4}\overline{4}0)$	gut	47 37	b	>>	»
$(\overline{4}40)$	sehr gut	47 00	»	>>	
n (210)	vorzüglich	64 55	65 06		,
$(2\bar{1}0)$	>>	65 <b>0</b> 6	»	»	
$(\overline{2}\overline{1}0)$	>>	65 06	»		»
(210)	»	65 08	»	»	»
u (011)	»	- 0 17	0 0 0	34 18	31 18
(011)	»	+ 0 07	»	31 21	»
2 (404)	sehr gut	90 01	90 00	33 24	33 131
(701)	»	90 00	»	33 27	»
p (411)	vorzüglich	47 32	47 08	41 37	41 47
(414)	»	47 05	»	41 52	>>

Für einkreisige Messungen führe ich noch folgende berechnete Werte an:

$$\begin{array}{lll} m: m = (140)(1\overline{10}) = 95^{\circ}45' & p: p = (141)(\overline{111}) = 53^{\circ}55' \\ n: b = (240)(010) = 65^{\circ}06 & p: p = (141)(\overline{111}) = 58^{\circ}28 \\ u: u = (011)(\overline{011}) = 62^{\circ}36 & p: p = (141)(\overline{111}) = 83^{\circ}34 \\ x: x = (101)(\overline{101}) = 66^{\circ}27 \end{array}$$

Wegen Mangel an Material konnten keine weiteren Untersuchungen vorgenommen werden, sodaß auch über die chemischen Eigenschaften leider noch gar nichts mitgeteilt werden kann. Das ganze Aussehen des Minerals sowie seine Vergesellschaftung mit Realgar, Auripigment und Vrhait lassen mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß es in die Il. Klasse von Groth's System, unter die Schwefel- usw. Verbindungen gehört.

#### Allcharit? Rhombisch.

$a = 0.0284   \lg a = 9.9677351   \lg a_o = 0.4838345   \lg p_o = 9.8162446   a_o = 1.5270   p_o$	=0,6550
$ e=0,6080 $ $ ge=9,7839036 $ $ gb_o=0,2160964 $ $ gq_o=9,7839104 $ $ b_o=4,6447 $ $ q_o=4,6447 $	= 0,6080

Nr.	Signal	Gold- schmidt	Miller	g		ę		ξο		$\eta_o$		ξ		η	$\begin{pmatrix} x \\ (Pris-men) \\ (x:y) \end{pmatrix}$	y	d
4	b	000	010	0000	90	0001	0	000'	90	0001	00	00/	900	000	0	00	$\infty$
2	n			65 06	7	>	90	0.0		>	65			54	2,1544	»	»
3	m	$\infty$	110	47 08		>		>		>	47	08	42	52	1,0772	>	>
1 4	u	0.4	044	0 00	34	18	0	0 0	34	18	0	00	34	18	0	0,6080	0,6080
5	2	10	404	90 00	33	131	33	$43\frac{1}{2}$	0	0.0	33	$13\frac{1}{2}$	0	00	0,6550	0	0,6550
6	p	4	444	47 08	44	47	33	$43\frac{1}{2}$	34	18	29	4.4	26	$57\frac{1}{2}$	0,6550	0,6080	0,8936

Da die Stücke vor der Zerkleinerung gewaschen worden sind, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Krystalle von außen unter das Material geraten wären, und so nehme ich an, daß sie in kleinen Höhlungen des beschriebenen Allcharmaterials aufgewachsen waren und schlage für den Fall, daß weitere Funde und Untersuchungen beweisen würden, daß es sich tatsächlich um ein neues Mineral handelt, dafür nach dem Fundorte den Namen Allcharit vor.

Auf S. 277 unten füge ich noch eine Tabelle, enthaltend alle Werte der »Winkeltabellen« von Goldschmidt, bei.

4. V. Dürrfeld (in Straßburg i. Els.): Über Krystalle eines wasserhaltigen Blei-Zink-Vanadinats von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald). Mit 4 Textfigur.

Vor wenigen Wochen erhielt die Sammlung des Mineralogischen Instituts der hiesigen Universität von Herrn C. Goldbach in Zell a. H. unter anderem eine Mineralstufe von Reichenbach bei Lahr, die in einer hornsteinartigen Gangart neben zersetztem Bleiglanz ein orangegelbes bis gelblichbraunes Mineral zeigte, das sich bei stärkerer Vergrößerung als ein Aggregat feiner, wirrfaserig angeordneter Nadeln erweist. Kurze Zeit darauf teilte Herr Goldbach mit, daß das betreffende Mineral von ihm selbst, sowie von Herrn Dr. Schalch in Freiburg i. Br. qualitativ als ein wasserhaltiges Blei-Zink-Vanadinat bestimmt worden und daher wohl als Eusynchit zu deuten sei. Zugleich übersandte Herr Goldbach sein gesamtes zur Verfügung stehendes Material dem Mineralogischen Institut. Diese zuletzt übersandten Stufen lassen in Drusen derselben Gangart deutliche Krystalle erkennen: 1-2 mm breite und 3-4 mm lange, dünne Nadeln von gelblichbrauner und orangegelber Farbe, die meist unregelmäßig gegeneinander gelagert sind, zuweilen aber auch radiale Anordnung zeigen. Auf den Rat von Herrn Prof. Bücking hin habe ich diese Krystalle einer näheren Untersuchung unterworfen.

Die Nadeln besitzen selten Endflächen; auf den Bruchflächen gewahrt man starken Fett- bis Diamantglanz; der Strich ist blaßgelb. Mittelst des Pykno-



meters bestimmte ich das specifische Gewicht bei 160 zu 5,14; da aber die angewandte Substanz nur 7,2 mg betrug und ein Fehler von 0,1 mg bei der Wägung einer Differenz von fast 0,4 im spec. Gewicht gleichkommt, so läßt sich nur sagen, daß das spec. Gewicht um 5 herum liegt.

Die goniometrische Messung ergab die Zugehörigkeit der Krystalle zum monoklin-holoëdrischen System. Die Combination ist die eines Prismas (m) mit der Basis (e), wozu noch schmal die Flächen eines Klinodomas (n) treten (vergl. nebenstehende Figur).

Die Messungen ergaben im einzelnen folgende Resultate:

Die Reflexe der Prismen- und Basenflächen waren deutlich, die der Klinodomenflächen weniger gut einstellbar. Aus den angegebenen Winkeldaten berechnen sich die krystallographischen Constanten wie folgt:

$$a:b:c=0.48954:1:0.38372; \beta=60012.1'.$$

Unter dem Mikroskop zeigen die Nadeln deutlichen Pleochroismus: In der Längsrichtung gelblichgrün, senkrecht dazu grünlichgelb.

Der von Fischer und Neßler¹) zuerst beschriebene Eusynchit von Hofsgrund bei Freiburg i. Br. zeigt in manchem Ähnlichkeit mit dem hier beschriebenen Mineral. Nun hat aber J. Lang²) in seiner Arbeit über die Erzgänge vom Schauinsland gezeigt, daß bei früheren Analysen des Eusynchits ein Wassergehalt übersehen worden ist, und dieser daher chemisch mit dem Descloizit identisch ist.

Von dem mir zur Verfügung stehenden geringen Material führte ich eine quantitative Bestimmung des Gehaltes an Bleioxyd aus, was  $32,59\,^0/_0$  ergab, während der Descloizit eirea  $56\,^0/_0$  verlangt. Es handelt sich also bei dem von mir untersuchten Mineral anscheinend um ein bisher noch nicht bekanntes Vanadinat, dessen genauere Zusammensetzung sich erst festlegen läßt, wenn noch mehr Material gefunden wird. Wie mir Herr Goldbach mitteilte, wird die alte Grubenhalde bei Reichenbach jetzt regelrecht abgebaut, sodaß noch neue Funde zu erwarten sind.

### 5. V. Dürrfeld (in Straßburg i. Els.): Adamin von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald).

Adamin bildet kleine, bläulichgrüne Kügelchen von radialfaseriger Structur, die in Drusen des Schwerspats zerstreut sitzen. Nach einer Analyse von Herrn Prof. Meigen in Freiburg i. Br., die ich durch die gütige Vermittelung von Herrn C. Goldbach in Zell erhielt, hat er die Zusammensetzung: Rückstand  $14,04~^0/_0$ ,  $H_2O$  bei  $120^\circ$ : 0,15,  $H_2O$  beim Glühen: 4,42,  $As_2O_5$  33,44, ZnO 48,45; Summe:  $97,50~^3$ ).

Nach Abzug des Rückstandes und Berechnung der Summe der einzelnen Bestandteile auf 100 ergeben sich die unter I angeführten Werte, welche mit den unter II stehenden, aus der Formel  $Zn^3(AsO_4)^2$ .  $Zn(OH)^2$  berechneten theoretischen Werten ziemlich übereinstimmen.

### 6. V. Dürrfeld (in Straßburg i. Els.): Über Kupferuranit von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald).

Mit dem oben beschriebenen Blei-Zink-Vanadinat zusammen kommt zuweilen auch Kupferuranit vor. In der Regel ist es nur ein leichter Anflug, selten sieht man in Höhlungen der Gangart kleine, smaragdgrüne, quadratische Täfelchen von 1,5 mm Länge und 0,5 mm Dicke. Diese Tafeln haben die Formen:  $o\{001\}$ ,  $P\{101\}$ ,  $m\{400\}$ . Die Basis besitzt starken Perlmutterglanz.

<sup>4)</sup> Berichte üb. Verhandl. d. Gesellsch. f. Natur-Wiss. zu Freiburg 4854, Nr. 3, S. 33ff. (Neues Jahrb. f. Min. usw. 4855, 570.)

<sup>2)</sup> Mitteilg. d. bad. geolog. Landesanstalt 1903, 4, 487 ff.

<sup>3)</sup> Die an der Summe auf 100 fehlenden 2,500% dürften auf CaO oder MgO zurückzuführen sein, auf die nicht geprüft wurde.

### XIX. Auszüge.

1. P. Zemjatschensky (in St. Petersburg): Krystallogenetische Studien. I. Der Einfluß fremder Körper auf die Krystallform. Die Krystallisation des Alauns (Mém. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 4909, (8) 24, 8, 4—36).

Die Untersuchung der Bedingungen, durch welche sich der krystallographische Charakter verschiedener Körper verändert, kann beim Studium der Entstehungsbedingungen der Mineralien von verschiedenen Vorkommen seinen Wert haben. Diese Forschungen können ferner zur Aufklärung der Ursachen, denen zufolge die feste, homogene, anisotrope Materie diese oder jene Krystallform annimmt, einiges beitragen. Diesbezügliche einzelne Facta sind schon lange bekannt, sind aber bis in letzte Zeit fast gar nicht näher berührt worden. Nicht nur die Ursache des Einflusses, sondern selbst die factische Seite der

Frage ist unaufgeklärt geblieben.

Auf Grund eines literarischen Überblicks stellt Verf. folgende Fragen auf:

1) Welches ist die Ursache des Einflusses fremder in Lösung befindlicher Substanzen auf die Krystallform des sich ausscheidenden Körpers und auf welche Art wirkt sie auf die Veränderung der Krystallform? Verändert sich hierbei das krystallographische Netz (in den Grenzen einer und derselben Symmetrieclasse) der ausscheidenden Substanz oder liegt die Frage nur im Charakter der gegenseitigen Berührung der Oberfläche des festen Körpers mit der Krystallisationslösung? Diese Fragen berühren das Wesen des Krystallisationsprocesses. Eine bescheidenere Aufgabe hat die Untersuchung der factischen Seite der Erscheinung. Diese Aufgabe lautet: 2) Wirkt der fremde Körper auf die Veränderung der Krystallform bloß durch seine Anwesenheit in der Lösung oder ruft der Lösungsgenosse chemische Reactionen hervor, bei denen neue Verbindungen entstehen, welche dann verändernd auf die Form der krystallisierenden Substanz wirken? In solchem Falle würden die Lösungsgenossen ihre Analoga in den \*agents cristallisateurs« finden.

Verf. nimmt als Folgerung aus den früheren Arbeiten (Hauer, Frankenheim, Orlow, Retgers, Wulff u. a.) an, daß erst der allgemeine Charakter der in Lösungen entstehenden Veränderungen, die ein fremder Körper hervorrufen kann, festzustellen wäre. Mit dieser Frage beschäftigt sich Verf. am Kalialaun.

Die durch verschiedene Fremdkörper bewirkte Veränderung des gewöhnlichen oktaëdrischen K-Alauns in kubo-oktaëdrische Form und das Erscheinen anderer Formen der pentagonal-dodekaëdrischen Symmetrieclasse kann auf Grund früherer Beobachtungen als Resultat gegenseitiger chemischer Einwirkung dieser

Körper auf die Alaunsubstanz betrachtet werden. Unter die chemisch auf Alaun nicht wirkenden Verbindungen hat Beudant Borax gestellt.

Verf. krystallisierte K-Alaun in Gegenwart von Borax und fand, daß sich kubo-oktaëdrische Alaunkrystalle bilden, wenn Borax und Alaun in der Lösung im Verhältnis 4:3,7 stehen. Verf. stellte den Übergang des oktaëdrischen Alauns in die kubo-oktaëdrische Form graphisch dar (300 ccm gesättigter Alaunlösung + 5 g Borax). Aus der Curve ist zu ersehen, daß der Übergang allmählich vor sich geht (ca. 44 Tage). Die weitere Verdampfung fällt schnell (4 Tage) bis zum Stadium der Würfelbildung; diese dauert ca. 44 Tage. Hiernach trübt sich die Lösung und scheidet einen amorphen Niederschlag aus, welcher ein basisches (oder ein Gemisch mehrerer) alumoschwefelsaures Salz oder ein basisches Salz, in dem Al-Hydrat aufgelöst ist, von der Zusammensetzung

$SO_3$	22,12	7,5
$Al_2O_3$	42,36	11,2
$H_2O$	32,03	49,7
$K_2O$	3,50	4

liefert.

Der Zerfall der Ausgangssalze und ihre Hydratation müssen in einer Richtung wirken und eine Abnahme des Dampsdruckes des Wassers in der Lösung hervorrusen. Der Moment des Zerfalls wird durch einen scharfen Knick in der Verdampsungscurve bezeichnet. Die oktaëdrische Form des Alauns verwandelt sich folglich in eine kubische nicht durch Borax oder Borsäure, die sich bei der Krystallisation bildet, sondern durch das Entstehen neuer Verbindungen. Die angestellten Versuche zeigen, daß es nur ein basisches Aluminiumsulfat sein kann, was die kubische Form des Alauns hervorrust. In der Lösung entstehen wahrscheinlich labile Verbindungen, die bei Verdampfung der Krystallisationsssügkeit zersallen und Alaunkrystalle unter Bedingungen, die von denjenigen in reiner wässeriger Lösung sehr. verschieden sind, bilden.

Sehr charakteristisch ist die Krystallisation des Alauns aus einer gemischten Al- und Cr-Alaunlösung mit Borax: 4) aus der Lösung scheiden sich keine Mischkrystalle aus, und 2) das Heranrücken des Moments der Ausscheidung des kubischen K-Alauns wird dadurch erkennbar, daß die violette Lösung sich grün färbt. Mit dem etwas grünlichen (von der mechanisch beigemengten Mutterlauge) kubischen Alaun scheiden sich auch Borsäuretäfelchen aus. Beim Eintrocknen der Flüssigkeit erstarrt die grüne Substanz zur glasigen Masse.

Verf. hat verschiedene Verhältnisse des Borax zum K-Alaun erprobt und gefunden: wenn das Verhältnis von 4:3,5 bis auf 4:3,0 steigt, muß die Lösung stark concentriert (auf 4:3,0) werden, um den Anfangsmoment der Krystallisation zu erreichen. Zuerst scheiden sich schlecht entwickelte Krystalle von oktaëdrischem Habitus aus; dies dauert 2-3 Tage. Hiernach bilden sich ausschließlich kubische Krystalle. Außer dem Verhältnis des Lösungsgenossen zum Alaun ist folglich noch ein »Vorbereitungsstadium« von einigen Tagen nötig, um die kubische Form des Alauns zu erhalten.

Versuche, die die Rolle des amorphen Niederschlages bei der Krystallisation aufzuklären hatten, zeigten, daß 1) der Niederschlag einen Überschuß im Vergleich mit der Alaunmenge, die ihn in Lösung zurückhalten könnte, darstellt: die zur Lösung hinzugefügte Alaunlösung löst den Niederschlag wieder auf, und die Krystallisation des kubischen Alauns kann beim Hinzugeben neuer Portionen der Alaunlösung ohne jeglichen Niederschlag verlaufen. 2) Der Niederschlag

löst sich in gesättigter wässeriger Alaunlösung und scheidet bei gewissen Verhältnissen aus der Lösung Alaunwürfelchen aus, um, nachdem ein Teil der Alaunsubstanz ausgeschieden ist, die Flüssigkeit wieder zu trüben. 3) Die Ausscheidung der amorphen Substanz dauert bis zum Eintrocknen der Flüssigkeit.

Bei Erwärmung der Alaunlösung, die kubische Krystalle bildete, bis auf 450-500 C. mußte die Flüssigkeit drei- bis vierfach eingeengt werden, um die Krystallisation hervorzurufen. Es bildeten sich federförmige Wachstumsformen, unter denen sich isolierte Alaunoktaëder befanden. Hier ist ein compliciertes labiles System anzunehmen, das sich leicht bei der Concentration der Lösung und schnellem Hinzufügen von Wasser ändert. Die Rolle des Borax liegt in solcher Wirkung auf Alaun, deren Endresultat die Ausscheidung von Borsäure ist, also wirkt Alaun wie eine starke Säure. Da bei diesem Proceß basische Al-Sulfate (vielleicht auch K-Al-Doppelsulfate oder ein Na-Al-Sulfat) entstehen, hat Verf. Versuche mit Al-Hydrat angestellt. Zum Al-Hydrat wurde gesättigte Alaunlösung hinzugetan. Es bildeten sich oktaedrische Krystalle. Wurde die Flüssigkeit von dem Hydrat abgegossen, so bildeten sich erst {+1+1}, nach einigen Tagen {111}, {100} und späterhin {100}. Diese Resultate zeigen, daß einfaches Auflösen des Aluminiums in der Lösung nicht zum Zustande führt, bei dem sich kubischer Alaun bildet. Hier entsteht ein labiles System (wie in übersättigter Lösung), das z. B. durch Wasser zerlegt wird. Verf. bestimmte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $SO_3$  in den Mutterlaugen 1) des kubo-oktaëdrischen und 2) des {100}-Alauns und erhielt bei 1)  $Al_2O_3:SO_3=1:3,7$  (statt 1:4 bei {111}-Alaun) und bei 2) 4:3. Entzieht man diesem Verhältnis  $4SO_3$  zur Bildung von  $K_2SO_4$ , so erhält man 1:2, welches Verhältnis zufällig bei Wirkung metallischen Kupfers auf Alaun beobachtet wurde.

Weiter stellte Verf. Versuche mit verschiedenen Metallen an.

Das Kupfer löst sich in gesättigter Alaunlösung allmählich auf. Nach einem Monat ist die Lösung grünlichblau gefärbt; sie scheidet Alaun erst in {444}, dann in {444}, {400} und zuletzt in {400} aus. Die würfelausscheidende Mutterlauge enthielt

$$CuO$$
 6,07 1 1,91 1,91

Die  $3SO_3$  (außer  $4SO_3$  in  $K_2SO_4$ ) verteilen sich unter CuO und  $Al_2O_3$  im Verhältnis 4:4,94, also bleibt für  $4Al_2O_3$  4,97  $SO_3$ . Dies weist darauf hin, daß in der Lösung das basische Salz  $Al_2O_3$ .  $2SO_3$  vorhanden war. Der Verlauf der Reaction ist ein complicierter und deutet darauf hin, daß sich in der Lösung neue Verbindungen, die eine dem Alaun entsprechende Gruppe enthalten, bilden. Bei Verdunstung der Flüssigkeit zerfällt das System und scheidet Alaun in kubischer Form aus. Daß hier chemische Reactionen stattfinden und nicht das Vorhandensein des Kupfersulfats diese Krystallform hervorruft, zeigen die Versuche mit Kupfersulfat, welches auf die Krystallisation des Alauns keine Wirkung ausübt.

Ebenso wie das metallische Kupfer wirken auf die Krystallisation des Alauns auch  $\mathbb{Z}n$ ,  $\mathbb{M}g$  und  $\mathbb{A}l$ .

Versuche mit KJ zeigten, daß dieses Salz eine dem Borax analoge Wirkung auf die Alaunkrystallisation ausübt. Die Reaction wäre in der einfachsten Form:  $K_2SO_4$ .  $Al_2S_3O_{12}$  + 2KJ +  $H_2O$  =  $2K_2SO_4$  +  $Al_2S_2O_9$  + 2HJ. HJ zerfällt und scheidet J aus.

Die Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung sind:

- 1) K-Alaun krystallisiert in Würfeln bei chemischer Wirkung verschiedener Körper. Richtet man sich nach einem allgemeinen Princip, so kann die Zahl dieser Körper bedeutend vergrößert werden.
- 2) Auf die Krystallisation des Alauns üben ihre Wirkung Verbindungen verschiedener chemischer Function aus: Elemente, Oxyde, Salze verschiedener Säuren (Kohlensäure, Borsäure, HJ usw.). Ohne Zweifel findet eine analoge Wirkung auch auf Silicate statt, falls sie durch Alaun zersetzt werden (wie Versuche mit Serpentin und Natrolith beweisen).
- 3) Die genannten Körper üben auf die Krystallisation des Alauns gleiche Wirkung aus. Das Endresultat der zustandekommenden Reactionen ist: die Abnahme eines Teils der Schwefelsäure im Alaun und Bildung eines basischen Alumosulfats in der Lösung, welches die Ausscheidung des Alauns in Würfelform verursacht. Es können labile Verbindungen des Alauns mit basischem Al-Sulfat angenommen werden, bei deren Zerfall der Alaun die Würfelform annimmt.
- 4) Beim Alaun ist daher der Übergang einer Krystallform in eine andere nicht nur von der Anwesenheit von Lösungsgenossen abhängig, sondern wird auch durch dessen chemische Wirkung auf den krystallisierenden Körper hervorgerufen.
- [»Krystallogenetische Studien. II« sind im Druck erschienen: Mém. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg 1911, (8) 30, 3, 1—9.]

Ref.: Wold. Isküll.

2. D. Beljankin (in St. Petersburg): Petrographische Skizzen aus dem Ilmengebirge (Berichte — Iswestija — des Polytechn. Instit. zu St. Petersburg 1909, 12, 135—166).

In diesem petrographischen Aufsatz bespricht Verf. eingehend die Mineralien der Miasskite und deren Pegmatite. Der Feldspat ist ein Mikroklin-Mikroperthit mit 11,44  $^0/_0$   $K_2O$ , 3,12  $^0/_0$   $Na_2O$  und 1  $^0/_0$  BaO; CaO fehlt.

Der dunkel gefärbte Glimmer ist stark eisenhaltig (Lepidomelan) und wird leicht durch Säuren zersetzt.

Ein schwarzer Glimmer aus Pegmatit im Granit (kein Miasskit-Typus) hinter dem Ilmener Moore hat die auf S. 32 unten gegebene Zusammensetzung.

Von dem Glimmer der Miasskite unterscheidet sich dieser Pegmatitglimmer durch schweres Schmelzen und schwere Löslichkeit in Säuren.

Die Hornblende der Miasskite ist stark pleochroitisch:  $\mathfrak a$  hellgelb,  $\mathfrak b$  bräunlichgrün,  $\mathfrak c$  blaugrün.  $\mathfrak c = \mathfrak b > \mathfrak a$ . Schwach doppeltbrechend. Spec. Gewicht 3,486  $\mp$  0,006. HCl zerlegt sie ziemlich leicht. Ihre chemische Zusammensetzung kommt derjenigen des Hudsonit und Hastingsit nahe.

In den Pegmatiten der Miasskite weist Verf. auf in Feldspat und Eläolith eingewachsenen Aeschynit, Monazit, pyramidalen und prismatischen Zirkon hin. Den prismatischen Zirkon begleitet Magnetit.

Aus den Augit-Syeniten ist die variierende chemische Zusammensetzung des Aegirin-Augits durch folgende Analysen angegeben:

	I.	II.	III.	IV.
$SiO_2$	50,11	51,76	49,81	50,58
$TiO_2$	0,54		0,54	Spuren
$Al_2\bar{O}_3$	3,56	0,57	3,47	5,47
$Fe_2O_3$	4,71	13,08	15,64	3,92
FeO	11,29	9,80	6,80	23,18
MnO	0,60	1,25	0,48	Spuren
MgO	7,98	5,40	4,95	2,19
CaO	17,57	13,39	9,89	3,85
$K_2O$	0,26	0,44	0,85	
$Na_2O$	3,05	5,43	7,77	8,17
Glühverlust	0,19		0,30	0,54
	99,86	100,82	100,50	97,90

I. Pyroxen aus Syenit. Sobatschja Gora, Kyschtym. (Anal. von Burdakow.)
II. » » Firssowa Gora, Ilmengebirge. ( » » Morozewicz.)
III. » » » Fluß Tscheremschanka. ( » » Beljankin.)
IV. » aus Gängen in Aegirin-Augit-Granit. ( » » Antipow.)

Am Aegirin aus den Pegmatiten der Augit-Syenite hat Verf.  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{130\}$  und  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$  beobachtet (Roschkow Kljutsch).

Syenit-Pegmatite enthalten Pseudomorphosen einer blauen Hornblende nach alkalihaltigem Pyroxen. Die Hornblende besteht aus zwei ineinander übergehenden Varietäten.

Im Aegirin-Pegmatit constatierte Verf. Ural-Orthit.

Der Amphibol aus den Hornblende-Pegmatiten vom Fluß Tscheremschanka ergab die Analysenwerte auf S. 284 unten.

Die Hornblende stellt ein stengeliges Aggregat dar; die Auslöschung auf (010) im stumpfen Winkel  $\beta$  ist = 220. Ref.: Wold, Isküll.

3. W. Tschirwinsky (in Kiew): Zur Mineralogie Transkaspiens (Mém. de la Soc. des Natur. de Kieff 1909, 21, 175—179; deutsches Résumé).

Folgende Mineralien wurden von Prof. N. Andrussow während seiner Excursion auf der Halbinsel Mangyschlack in der Gegend des Bergkammes Kara-Tau und Ak-Tau gesammelt und vom Verf. untersucht.

Baryt vom Orte Djangilda. Derbe Massen oder mehr oder minder scharf auskrystallisierte Individuen. Beobachtete Formen: {110}, {001}, {001}, {010}. Habitus tafelig nach der Basis. Ziemlich oft sind die Krystalle kammartig verwachsen. Sr ist anwesend, Ca fehlt.

Gyps kommt in Nestern, Lagen und einzelnen Krystallen fast überall dort im Gebirge vor, wo tertiäre und Kreidelehme entwickelt sind.

Malachit ist im centralen Kara-Tau stark verbreitet (Tustschu-Beck, Sulu-Kapa) und bildet erdige Beschläge auf Schiefern oder Calcit, sammelt sich in dünnen Schiehten im Kalkstein an oder ist regelmäßig im Gestein verteilt. Ein dunkelgrauer Schiefer enthält CuO 20,44 oder 28,04  $^0/_0$  Malachit.

Eisenglanz bildet am Brunnen Djiran-Bulak u. a. O. kleinschuppige und schalige Aggregate, gewöhnlich in Calcitadern; kommt auch als erdiges Roteisenerz vor.

Brauneisenerz wurde in der Umgegend von Soor-Kuduk und auf dem Berge Kujuk-Tau vorgefunden.

Sphärosiderit ist in Kakos-Bulak verbreitet und bildet Schichten kugeliger Concretionen, die eine Größe von  $\frac{1}{2}$  m erreichen.

Manganerz. In den tertiären Ablagerungen 45 Werst südlich von Sulu-Kapa bis Tschakurgan wurden Schichten eines stark sandigen Pyrolusits beobachtet (Gesamtmächtigkeit der Schichten bis 4 m). Die Analyse ergab: Unlösl. Rückstand 51,97,  $MnO_2$  35,73. Ein zweites Handstück enthielt  $MnO_2$  31,84.

Phosphorit kommt am Bergkamm Kara-Tau in ringförmig ihn umgebenden Lagerstätten vor. Er lagert in Glaukonitsandschichten der Juraformation. Die Concretionen enthalten mikroskopisch ein radialstrahliges, krystallines, phosphorhaltiges Cement.

Aus dem Kara-Tau-Gebirge gibt Nasibjanz das Vorkommen von Pyrit, Bleiglanz und Braunkohle an. Ref.: Wold. Isküll.

4. P. Gristschinsky (in Kiew): Krystallographische und chemische Untersuchung des Calcits von der Halbinsel Kiik-Atlama, Krim (Ebenda 321—324; deutsches Résumé).

Verf. untersuchte den Calcit von zwei Fundorten an der Nordostküste der Halbinsel.

In einem Vorkommen bildet der Calcit kammförmige Aggregate, deren ein-

zelne Krystalle aus flachen Rhomboëdern {112} bestehen. Die gekrümmten Rhomboëderflächen sind fein gestreift und weisen die Form {301} auf.

Im zweiten Vorkommen besteht der Calcit aus Skalenoedern  $\{20\overline{1}\}$ , die stets nach der Basis verzwillingt sind. Ihre chemische Zusammensetzung ist:  $CO_2$  43,81, CaO 53,52, FeO 2,66. Ref.: Wold. Isküll.

5. P. Borissow (in St. Petersburg): »Kubische Quarze« von Schunga und Wolk-Ostrow im Gouvernement Olonez (Travaux de la Soc. des Natur. de St. Pétersbourg 1909, 40, 14—22; französ. Résumé).

Der verwitterte Diorit am Wege vom Landungsplatz zum Dorfe Schunga enthält in Rissen und Höhlungen außer schwach gefärbten Amethysten und gewöhnlichem prismatischem Quarz seltene Geoden mit  $4-4\frac{1}{2}$  mm großen schwarzglänzenden Quarzkryställchen von »kubischem« Habitus. Die Würfelform hängt von der Ausbildung des Rhomboëders  $r\{400\}$  bei sehr schwacher Entwicklung der Form  $z\{22\overline{1}\}$  ab. Das Prisma ist bloß in einem Falle beobachtet worden. Die schwarze Farbe der Kryställchen stammt von fein verteilter kohliger Substanz her.

Der würfelförmige Quarz von Wolk-Ostrow unterscheidet sich von dem obenerwähnten durch die stete Anwesenheit des sehr untergeordneten Prismas; er ist wasserhell und enthält Einschlüsse von Eisenocker.

Ref.: Wold. Isküll.

6. Derselbe: Krystalle von Feldspat und Glimmer in Dolomiten aus der Umgegend der Stadt Powenez (Gouvernement Olonez) (Ebenda 23-27; französ. Résumé).

Die stark verbreiteten roten Dolomite vom genannten Orte enthalten porphyrisch verteilte Feldspat- und Glimmereinschlüsse, die sich hauptsächlich in den thonreichen Schichten des Gesteins anhäufen. Vorläufig teilt Verf. mit, daß der Feldspat die Formen {100}, {010} und {001} zeigt und Orthoklas, Mikroklin oder Albit aufweist.

Der Glimmer bildet sechskantige, kurzprismatische Krystalle und ist ein fast einaxiger Mg-Glimmer (Phlogopit). Spec. Gewicht = 2,75.

Die Analysen der rosaroten,  $\frac{1}{2}$ — 1 mm großen Glimmerkryställchen (1) und der roten, tafeligen, nach  $\{010\}$  1—1 $\frac{1}{2}$  mm großen Albitkryställchen (2) (Insel Mitkin) ergaben:

	1.	2.
$SiO_2$	46,07	68,68
$Al_2O_3$	40,64	17,05
$Fe_2O_3$	2,20	1,47
MgO	33,72	
CaO	0,00(3)	0,70
$K_2O$	nicht bestimmt	1,64
$Na_2O$	» »	9,49
Glühverlust	2,85	0,32
	95,48	99,35
Rest	4,52	

Die Entstehung der bezeichneten Mineralien kann nicht als Resultat der Contactwirkung eines eruptiven Gesteins angesehen werden und muß dazu eine andere Ursache beigetragen haben.

Ref.: Wold. Isküll.

7. J. Andrejew (in St. Petersburg): Löslichkeit verschiedener Flächen eines und desselben Krystalls (Journ. de la Soc. phys.-chim. russe 1909, 41, II, 219—226).

Verf. betrachtet den Wachstums- und Auflösungproceß der Krystalle als einen Diffusionsproceß und die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit als Diffusionsschnelligkeit.

Withney und Noyes haben die Hypothese ausgesprochen, daß ein in Lösung übergehender fester Körper die ganze Zeit von einer unendlich dünnen Schicht gesättigter Lösung umgeben und die Auflösung ein Proceß der Diffusion der Substanz aus dieser Schicht in die Lösung sei. Diese Hypothese ist von Brunner, Tollotschko, Nernst und Drucker vollkommen bestätigt worden.

Verf. überträgt die Idee auch auf die Ausscheidung aus der Lösung in krystallinem Zustand. Es ist kein Grund vorhanden, eine Verschiedenheit anzunehmen; befindet sich der Krystall im Wachsen oder Auflösen — in beiden Fällen kann die dünne Schicht der gesättigten Lösung um den Krystall angenommen werden. Die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle ist also Diffusionsschnelligkeit und kann durch das Fick'sche Gesetz ausgedrückt werden:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot F(C - c) ,$$

wobei  $\frac{dx}{dt}$  die Zu- oder Abnahme am Krystall, F die Oberfläche des Krystalls, C Concentration übersättigter Lösung und c Concentration gesättigter Lösung ist.

Bei angestellten Versuchen variierten die Constanten bloß in den Grenzen der Beobachtungsfehler  $(6-8^{\circ})$ , folglich gilt die Formel für Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle.

Aus dieser Definition des Wachstums- (resp. Auflösungs-)processes kann die Folge gezogen werden, daß von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substanz an der Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit ihrer Krystalle sich nur das Molekulargewicht beteiligt, die Intensität des Processes aber von dem Zustande der Mutterlauge abhängt.

Die Ursache, daß nicht alle Flächen des Krystalls gleich weit von seinem Centrum abstehen, liegt in verschieden schnellem Ansetzen der Substanz in verschiedenen Richtungen. Eine Anzahl Arbeiten hat die Löslichkeit verschiedener Flächen anisotroper Körper verfolgt. Da die Untersuchungen meistenteils mit chemischen Reagentien unternommen worden waren, so ist der Wachstums- und Auflösungsproceß der Krystalle fast gar nicht erläutert worden.

Wulff hat gefunden, daß verschiedene Krystallflächen mit verschiedener Geschwindigkeit wachsen, sich aber fast gleich schnell auflösen. Hierbei wurde die Concentration der Lösung und die experimentelle Seite der Versuche wenig beachtet.

Verf. untersuchte die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit des Prismas und der Basis des 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzols. Hierzu wurde der Krystallisator so construiert, daß durch intensives Umrühren verschiedene Strömungen beseitigt und gleiche Bedingungen für die Prismen- und Basisflächen erhalten werden konnten. Die Krystalle wurden in Platinkästchen, die die Form der Krystalle

hatten, unter dem Rührer befestigt. Die Kästehen umschlossen die Krystalle bis auf die zu untersuchenden Flächen. Constante Temperatur (150) lieferte der Thermostat.

Die Concentration der Mutterlauge änderte sich während des Experiments praktisch nicht, da die Zu- oder Abnahme am Krystall bei ca. 4 Liter Lösung nur  $15-40~{\rm mg}$  Substanz ausmachte.

Verf. fand, daß das Wachsen der Fläche einer Form im Vergleich mit derjenigen einer anderen sich mit der Concentration der Lösung ändert. In stark übersättigten Lösungen wachsen zwei Flächen verschiedener Formen fast gleich schnell; nähert sich der Zustand der Lösung der gesättigten, so fängt eine Fläche schneller zu wachsen an (Prisma) und die andere bleibt zurück; bei noch kleinerer Concentration wächst die Fläche der einen Form noch (Prisma), während die andere aufgelöst wird. Die langsamer wachsende Fläche löst sich schneller auf. Das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten zweier Flächen ist somit erst > 4 und wird bis zur Periode der Auflösung beider Flächen < 4.

Geht der Proceß intensiv vor sich, so bemerkt man bei der Basis eine größere Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit (1,2). Wendet man im Kästchen für die Basis einen Krystall mit der Prismenfläche der Lösung zu, so wächst diese auch 1,2 mal schneller als die Prismenfläche im Kästchen für das Prisma. Die Ursache davon liegt in der Form und Größe der Kästchen für die verschiedenen Krystallflächen: Die Pinakoidfläche ist 1,4 mal kleiner als die Prismenfläche, wird aber von einer größeren Strombreite (1,27 gegen 1,06 cm) umspült und erhält folglich mehr Substanz.

Beim Auflösungsproceß verschiedener Krystallformen werden die Flächen durch Ätzfiguren verändert. Die Geschwindigkeit hat meistenteils eine und dieselbe Größe. Die Änderung des Verhältnisses der Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Krystallformen führt ohne Zweifel dazu, daß verschiedene Flächen auch verschiedene Löslichkeit besitzen. Verf. drückt die Wachstums- und Auflösungsschnelligkeit der Flächen verschiedener Formen (A Prismenfläche, B Basis) durch

$$\frac{dx}{dt^{\mathtt{A}}} = \mathit{K}_{\mathtt{A}} \cdot \mathit{F}(\mathit{C} - \mathit{c}_{\mathtt{A}}) \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dt^{\mathtt{B}}} = \mathit{K}_{\mathtt{B}} \cdot \mathit{F}(\mathit{C} - \mathit{c}_{\mathtt{B}}) \,,$$

aus, wobei  $e_B > e_A$ . Je übersättigter die Lösung, desto mehr nähert sich das Verhältnis der Einheit, da bei der Annahme der Diffusionstheorie des Wachstums und der Auflösung  $K_A$  nicht von  $K_B$  verschieden sein kann. Wenn auf Grund etwaiger Erscheinungen  $K_A$  nicht  $K_B$  gleich sein sollte, so würde das Geschwindigkeitsverhältnis bei der Änderung der Lösungscončentration  $K_A$  ausmachen; diese Zahl wäre gewiß wenig von 4 verschieden.

Wird C kleiner, so vergrößert sich  $\frac{C-c_A}{C-c_B}$ ; ist  $C < c_B$ , aber  $> c_A$ , so wird eine Fläche wachsen, die andere aufgelöst; verkleinert sich C weiter, so wird  $\frac{C-c_A}{C-c_B} < 1$ ; bei noch kleinerem C wird sich das Verhältnis wieder 1 oder  $\frac{K_A}{K_B}$  nähern.

Folglich ist in der verschiedenen Löslichkeit der Krystallflächen die Ursache

der verschiedenen Geschwindigkeit ihres Wachsens zu suchen; hieraus folgt logisch der verschiedene Flächenabstand vom Centrum des Krystalls.

Durch verschiedene Löslichkeit erklärt Verf. auch das Erscheinen der Ätzfiguren. Ätzfiguren werden, nach Groth (Phys. Kryst.), gut ausgebildet, wenn der Auflösungsproceß langsam vor sich geht, d. h., nach Verf., wenn die Concentration der ungesättigten Lösung wenig von derjenigen der gesättigten verschieden ist. Verf. untersuchte Ätzfiguren beim Umrühren der Flüssigkeit. Rührt man die Lösung aber nicht um, so können Ätzfiguren am Krystall auch in bedeutend ungesättigten Lösungen erhalten werden, besonders dann, wenn die krystalline Substanz großes Molekulargewicht besitzt. Der letzte Fall stimmt wieder mit der Diffusionstheorie überein.

Die Verschiedenheit der Auflösung verschiedener Krystallflächen kann nicht groß sein und beträgt bei der oben genannten Verbindung  $0,10-0,08\,^0/_0$  (Prisma und Basis); sie ist in anderen Fällen noch geringer.

Die verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Richtungen läßt uns die Krystalle in der Lösung nicht als stabil anerkennen: ein Krystall, der aus mehreren Formen besteht, kann nicht mit der Mutterlauge im Gleichgewichte stehen und muß entweder wachsen, abnehmen oder deformiert werden. Hier können Fälle auftreten, wo einige Flächen ganz verschwinden. Das wird mit den Flächen der kleinsten Löslichkeit geschehen, und der Krystall wird sich mit starken löslichen Flächen bedecken.

Ref.: Wold. Isküll.

8. L. Tschugajew und Stud. W. Pokrowsky (in St. Petersburg): Zur Theorie des Spintariskops (Journ. de la Soc. phys.-chim. russe 1909, 41, III, 298-301).

Die Phosphorescenzerscheinungen, die in einer Reihe von Substanzen durch Strahlen radioactiver Körper hervorgerufen werden, nehmen wie bekannt zwei verschiedene Formen an: 1)  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen bedingen meistenteils eine ruhige und gleichmäßige Luminescenz; 2)  $\alpha$ -Strahlen wirken anders, und man beobachtet ein eigentümliches Flimmern (scintellement), welches darin besteht, daß abwechselnd hell aufleuchtende und weniger helle Funken auf dem Schirme entstehen. Das Flimmern hört auf, wenn man zwischen  $R\alpha$ -Salz und den Schirm ein Blättchen Papier legt, ein Beweis, daß die Erscheinung von  $\alpha$ -Strahlen bedingt ist.

Becquerel erklärte das Flimmern im Crookes'schen Spintariskop durch Stöße materieller  $\alpha$ -Körperchen an die Kryställchen des leuchtenden Schirmes. Er nahm an, daß durch die Stöße die phosphorescierenden Kryställchen nach ihren Spaltungsrichtungen zerspringen; dieser Proceß wird bei einigen Körpern von Luminescenz begleitet. Die Erscheinung deutet Becquerel also analog den Triboluminescenzerscheinungen.

Verst. untersuchten auf die Erscheinung der stimmernden Phosphorescenz Substanzen, die starke Triboluminescenz ausweisen, wie: U-Nitrat, Benzol-ß-Naphtalin, salicylsaures Cocaïn, valeriansaures Chinin, salzsaures Anilin, Cinchonamin und Cumarin. Zu diesem Zwecke wurde das Crookes'sche Spintariskop so verändert, daß die Substanz des leuchtenden Schirmes nach Wunsch gewechselt werden konnte. Der Schirm bestand aus einer matten Glasplatte, auf die mit Gummiarabicum, Collodium oder Leim die zerkleinerte Substanz ausgetragen wurde.

Keine von den genannten Substanzen zeigte die Erscheinung der flimmernden Phosphorescenz, obwohl die Versuche verschieden variiert wurden; die Hypothese Becquerel's wird also durch diese Versuche nicht bestätigt.

Die negativen Resultate der Verff. stehen im Einklange mit den Anschauungen Rutherford's, der annimmt, daß, wie die photographische Wirkung der  $\alpha$ -Strahlen, so auch die durch dieselben bewirkte Luminescenz von der Ionisation, welche sie in der photographischen Platte oder in einer phosphorescierenden Substanz hervorrufen, herstammt. Eine mechanische Wirkung der  $\alpha$ -Strahlen nach der Ansicht Becquerel's ist infolgedessen nach Rutherford kaum möglich, und die Erscheinung im Spintariskop kann eher ihre Ursache im Wiederverbinden der durch  $\alpha$ -Strahlen entstehenden Ionen haben.

Ref.: Wold. Isküll.

9. W. Burdakow (in Ekaterinoslaw): Über Darstellung und Zusammensetzungen der Doppelverbindungen Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> mit Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (Journ. de la Soc. phys.-chim. russe 4909, 41, VI, 757—759).

Bei der Untersuchung der Doppelverbindungen genannter Substanzen erhielt Verf. eine Verbindung, der laut Analyse die empirische Formel  $PdBr_2 \, n \, NH_3$ , wo  $n=3\frac{3}{5}$ , zukommt.

Die Verbindung bildet bei Zimmertemperatur und freier Verdunstung wässeriger  $Pd(NH_3)_4Br_2$ -Lösung Krystalle, die von J. Tanatar gemessen worden sind.

Quadratisch; a:c=1:1,1487.

Beobachtete Formen: {001}, {100}, {111} und {112}.

Ref.: Wold. Isküll.

10. W. Ipatjew und W. Werchowsky (in St. Petersburg): Über die Verdrängung der Metalle aus wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen (Ebenda 769—784).

Unter anderem haben die Verff. Versuche mit  $[CH_3(COO)]_2Cu + H_2O$  angestellt und erhalten

bei  $80^0$ — $90^0$  und P 442—437 Atm. karminrote  $Cu_2O$ -Krystalle; höheren  $t^0$  Cu und  $Cu_2O$ :

»  $120^{\circ}$  und P 120-150 Atm. nur metallisches Cu.

[Herr Werchowsky hat einige von den Präparaten dem Ref. gezeigt. Das Kupferoxydul stellt mikroskopisch kleine Kryställchen eines krystallographisch complicierteren Cuprits vor. Das Kupfer ist dendritisch aus Oktaëdern aufgebaut, die teilweise durch Verwachsen der Winkel ein geradstrahliges Gebilde abgeben.]

Ref.: Wold. Isküll.

11. S. Zemčužnij und F. Rambach (in St. Petersburg): Die Mischungen der Alkalichloride (Ebenda X, 1785—1814).

Die Chloride der Alkalien zerfallen nach ihren gegenseitigen Beziehungen bei der Krystallisation aus wässerigen Lösungen in zwei Gruppen: 4) die Liund Na-Salze und 2) die Salze von K, Rb, Cs.

Die K-, Rb- und Cs-Chloride werden einander isomorph angenommen. Über die Chloride der ersten Gruppe existieren zwei entgegengesetzte Meinungen:

die eine nimmt an, daß bei Krystallisation aus wässerigen Lösungen die Chloride isomorphe Mischungen geben können (Retgers), die andere findet die Salze gar nicht isomorph (Krickmeier). Der bedeutende Unterschied der Molekularvolumina dieser Salze gibt Groth Veranlassung sich der letzten Meinung anzuschließen.

Die Salze der ersten Gruppe geben mit den Salzen der zweiten Gruppe nach Krickmeier keine isomorphen Mischungen. Kurnakow und Žem-čužnij zeigten, daß aus Schmelzen die K- und  $N\alpha$ -Salze eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit wird die gegenseitige Beziehung der übrigen Alkalichloride bei hohen Temperaturen untersucht (Systeme: Li-K, Li-Na, Li-Rb, Rb-K, Rb-Na, Rb-Cs, Cs-K und Cs-Na). Die Methode der Untersuchung ist die früher angegebene.

Die Resultate der Untersuchung sind: 4) die Chloride der Alkalien können in zwei Gruppen geteilt werden: a) K-, Rb- und Cs-Salze geben Mischungen in beliebigen Proportionen und b) Li- und Na-Salze liefern bei hohen Temperaturen eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen, die aber bei niedrigeren Temperaturen zerfallen. 2) Li- und Na-Salze geben mit K-, Rb- und Cs-Salzen keine Mischungen; die Schmelzcurven hestehen aus zwei sich im eutektischen Punkte kreuzenden Zweigen. 3) Das System K-Na gibt wohl feste Lösungen, welche aber bei niedrigeren Temperaturen sofort zerfallen.

Die Resultate der Verff. stimmen somit mit den Anschauungen Krickmeier's und Groth's überein.

Ref.: Wold, Isküll.

12. A. Fersmann (in Moskau): Materialien zur Untersuchung der Zeolithe Rußlands. II. Wellsit aus der Umgegend von Simferopol und seine Paragenesis (Travaux du Mus. Géol. Pierre le Grand pr. l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg 1909, 3, 129—184).

Pratt und Foote haben (diese Zeitschr. 1897, 34, 581) einen neuen Zeolith beschrieben und ihn mit dem Namen Wellsit belegt. Verf. entdeckte ein zweites Vorkommen dieses Minerals links vom Wege von Simferopol nach dem Dorfe Kurzy, im Porphyrit unweit von dem Dorfe.

Der Wellsit ist hier genetisch mit hydrothermalen Processen verbunden und wird von anderen Zeolithen, von Prehnit, Chloriten, Calcit und Quarz begleitet.

Aus der Reihenfolge der Zeolithabsetzung geht hervor, daß die Wirkung der thermalen Gewässer in den Porphyriten in vier mehr oder minder chronologisch abgesonderte Perioden zerfällt.

Die 1. Periode bestand in der Zersetzung der Feldspäte und Hornblenden auf den Spaltenwänden des Gesteins.

Ausgelaugtes Fe, Ca, Mg bildeten Prehnit und Delessit; gleichzeitig krystallisierte Quarz. Zu derselben Zeit und etwas später verwandelte sich Prehnit unter Wirkung von Mg-Fe-Lösungen in Delessit-Pseudomorphosen erster Generation. Die Periode schließt Calcit erster Generation ein. Verf. nennt die Periode die Metamorphisationsperiode des Gesteins.

In der 2. Periode entnahmen die thermalen Gewässer dem Gestein Eisen, alkalische Erden und Alkalien. Nach Prehnit, der gewöhnlich in Delessit I. übergegangen ist, Quarz und einzelnen Calcitkryställchen bildeten sich hauptsächlich Zeolithe.

Die Reihe der Zeolithe fängt mit Heulandit, welcher Eisenhydrateinschlüsse enthält, an. Ein Teil des Eisens gab seltene Pyritkryställchen; ferner gab Fe mit Mg Delessit 2. Generation. Weiter bildeten sich Wellsit und selten Gmelinit. Allmählich verschwand das Eisen und die erst von Eisenoxydhydrateinschlüssen rosaroten Wellsitkrystalle werden bei späterer Bildung farblos. Der erst an Ba reiche Wellsit verliert zuletzt das Baryum und geht in typischen Phillipsit über. Die Periode schließt (mit seltenen Analcimkrystallen) Calcit 2. Generation.

Die 3. Periode beginnt mit Analcim und endigt mit Leonhardit. Gleichzeitig geht der Delessitisationsproceß vor sich (Delessit III).

Zur 4. Periode gehören die Zersetzungsprocesse der Zeolithe unter Wirkung der kalten Oberflächengewässer. Auch der Delessit ändert sich, indem sein FeO sich in Oxyd verwandelt.

Die Perioden sind voneinander durch Calcit getrennt. Mit großer Genauigkeit wird in den einzelnen Perioden die Meinung Cornu's, daß die Reihenfolge der Generationen mit zunehmendem Wassergehalt der Zeolithe in Zusammenhang steht, bestätigt. Verf. deutet auf die große Analogie im Vorkommen bei Kurzy mit demjenigen von Jones Falls bei Baltimore in Maryland hin.

Ferner beschreibt Verf. die Wellsit begleitenden Mineralien.

1) Prehnit ist stets erster Generation und bildet Krusten, strahlige Aggregate und compacte Massen; die letzteren bestehen aus nach der Basis tafeligen Krystallen. Prehnit enthält primäre Einschlüsse (Klinochlor?). Er verwandelt sich in ein blätteriges und faseriges Delessitaggregat 1. Generation. Hierbei entsteht auch ein zweites chloritartiges bläulichgraues Mineral.

Delessit und ihm verwandte Mineralien sind durch grüne schuppige ineinander übergehende Bildungen vertreten. Durch Chlorophäït, Delessit und Seladonit, wie sie gewöhnlich bezeichnet werden, ist ihre Verschiedenheit, laut chemischer Untersuchung, noch bei weitem nicht ausgedrückt. Verf. unterscheidet:

- 2) Klinochlor (?) als Einschlüsse in Prehnit und Quarz.
- 3) Ein nahe dem Delessit stehender Chlorit bildet den Hauptteil der Pseudomorphosen nach Prehnit. Er ist hellgrün ins Bläuliche, im Mikroskop wenig durchsichtig, nicht homogen und besteht meistenteils aus erdiger Masse. Verf. nimmt an, daß der Chlorit ein Übergangsglied zwischen Seladonit und Delessit darstellt.
- 4) Delessit 4. Generation bildet dunkelgrüne bis fast schwarze Pseudomorphosen nach Prehnit. Spec. Gewicht (mit Indicatoren ermittelt) 2,74. Im Dünnschliff radialgestellte Blättchen mit vollkommener Spaltbarkeit. Übrige Eigenschaften die eines typischen Delessits.
- 5) Delessit 2. Generation findet sich in bis 2 mm großen, dunkelgrünen Kügelchen auf Heulandit. Härte ca. 2. Spec. Gewicht ca. 2,6.
- U. d. Mikroskop Sphärolithe aus Fasern mit ungefähr paralleler Auslöschung. Deutlich pleochroïtisch. Ist mit Zersetzungsproducten, einer helleren Kruste oder Limonit, bedeckt.
- 6) Der Quarz ist demjenigen aus pneumatolitischen oder hydrothermalen Vorkommen ähnlich: bildet verlängerte, prismatische Krystalle mit einem Rhomboëder, gewöhnlich ist auch {1121} vorhanden.
- 7) Heulandit = Beaumontit bildet kleine Krusten auf Prehnit und Calcit. Seine Krystalle zeigen  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $t\{201\}$ ,  $s\{\overline{2}01\}$  und  $m\{110\}$ ;  $s\{011\}$

und t sind oft klein, m aber stark entwickelt, und dann nähert sich der Heulandit dem Typus der Beaumontitkrystalle aus Maryland.

- 8) Pyrit kommt in kubischer Form mit schwach entwickelten {111} sehr selten vor; er ist in Limonit und Goethit übergegangen.
- 9) Calcit gehört zweien Generationen an. Calcit 1. Generation grenzt die hydrothermalen Bildungen der ersten Periode von denjenigen der zweiten ab. Besteht aus deutlich ausgebildeten Krystallen von der ungefähren Form des Hexaëders. Heulandit bildet nach diesem Calcit schöne Perimorphosen. Calcit 2. Generation besteht aus dichten durchsichtigen Massen.
- 10) Analcim ist gewöhnlich als {112} vorhanden und bildet je nach den paragenetischen Typen entweder weiße undurchsichtige Krystalle auf der Wellsitkruste (I. Typus), seltener große milchweiße Krystalle (II. Typus), Krusten glänzender durchsichtiger Krystalle (III. Typus), oder sehr kleine einzelne Kryställchen (IV. Typus).
  - 11) Gmelinit hat Verf. früher besprochen.
  - 12) Leonhardit (Ref. diese Zeitschr. 1911, 50, 75).

Wellsit mit seinen Übergängen in Phillipsit spielt unter den Zeolithen von Kurzy eine bedeutende Rolle. In den vier paragenetischen Typen kann er folgendermaßen charakterisiert werden:

I. Typus. Schöne Krusten mit bis 4 mm großen rosaroten ins Orange gehenden Krystallen. Teils sind die Krystalle wasserhell und dann wenig Ba enthaltend und dem Phillipsit nahe stehend. Zwillinge nach dem Typus Stempel.

II. Typus. Zart rosarote, schön ausgebildete, wenig durchsichtige Krystalle (bis 8 mm nach der Längsaxe). Fast ausschließlich Zwillinge nach dem Typus Marburg; Typus Stempel selten.

Typus III und IV. Der Wellsit ist rötlich, oft bedeckt mit einer Limonitkruste. Zwillinge nach dem Typus Stempel.

Glasglänzend; unvollkommen spaltbar. Schmelzbarkeit = 3. In HCl leicht zersetzbar unter Ausscheidung schleimiger  $SiO_2$ . Härte um 4. Spec. Gewicht 2,1754 (Mittel aus vier Beobachtungen bei 45,4 $^{\circ}$ —17,6 $^{\circ}$ ). Optisch kommt der Wellsit aus Kurzy zwischen demjenigen aus N.-Carolina und typischem Phillipsit zu stehen. Krystallographisch nähert er sich dem Phillipsit und Harmotom und besteht nur aus Zwillingen: 4) nach dem Morvenit-Gesetze (sehr selten); 2) nach den Gesetzen Stempel bei Marburg (oft) und Périer (selten) und 3) nach dem Gesetze Stempel (sehr gewöhnlich).

$$a:b:c=0.768:1:1.245; \quad \beta=53^{\circ}27'.$$

Verf. nimmt für die an den Zwillingen beobachteten Formen die Aufstellung v. Fedorow's an und erhält anstatt

Die Form e ist am Wellsit nicht vorhanden und wäre annähernd als Zwillingsfläche anzunehmen, da der Zwillingstypus Marburg durch eine Drehung von 180° um die Senkrechte zur Form  $e\{011\}\{010\}$  nicht erklärt werden kann. Die Drehung um die Senkrechte zu  $m\{110\}\{01\overline{1}\}$  erklärt den Zwillingstypus Périer ebenfalls nicht.

Analysiert wurde der Wellsit vom oben genannten specifischen Gewichte.

	Erste Analyse:	Zweite Analyse:	Mittel:	Molekular- verhältnis:
$H_2O$ unter 1100	5,23	5,27	5,25	4,98
$H_2O$ über 1100		11,53	11,53	<b>4</b> ,50
$SiO_2$	49,40	-	49,40	4,37
$Al_2\bar{O}_3$	19,02	19,26	19,14	4
$Fe_2O_3$		0,42	0,12	Aus Einschlüssen
BaO	4,75	4,94	4,84	
SrO	0,68	0,54	0,61	
CaO	5,70	5,65	5,67	0,95
MgO	fehlt	fehlt		( 0,30
$K_2O$	3,50	3,44 3,56	3,50 3,50	
$Na_2O$	0,10	0,15 0,12	0,12	)
			100,18	

Die Verschiedenheit der Analysen des Wellsits von Kurzy und N.-Carolina kann nur durch die Annahme der Fresenius'schen Theorie für die Phillipsit-gruppe erklärt werden. Laut dieser Theorie kommt dem Wellsit von Kurzy die Zusammensetzung 3H.Ab + 2H.An zu.

Die Anschauungen Pratt's und Foote's über die Constitution der Phillipsitgruppe müssen verworfen werden, da sie die Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Mineralien dieser Gruppe zu erklären nicht imstande sind.

Ref.: Wold. Isküll.

Br-Verbindung

66 42

66 00 -

54 39

- 54 39

66 08

66 08

13. A. K. Boldyreff (in St. Petersburg): Krystalle von Bromdinitrobenzol  $C_6H_3Br(NO_2)_2[1,2,4]$ , und der isomorphen  $50^0/_0$ -Mischung von  $C_6H_3Br(NO_2)_2$  und  $C_6H_3Cl(NO_2)_2[1,2,4]$  (Annales de l'Institut des Mines de l'Impératrice Catherine II à St. Pétersburg 1908, 1, 20—27).

Verf. hat diese Krystalle von Prof. N. S. Kurnakoff, der dieselben dargestellt hat, erhalten. Die entsprechenden Cl-Verbindungen wurden früher von Jungfleisch und Bodewig (diese Zeitschr. 1, 590) beschrieben. Die Aufstellung wurde nach dem Fedorow'schen Prinzip gegeben, sodaß die Krystalle am wenigsten von tetragonalen abweichen. Die Messungen wurden mit Fedorowschem Universalgoniometer gemacht und die Polarcoordinaten sind die folgenden:

500/0-Mischung

54 27

- 51 27

65 56

65 56

54 34

	Beoba	chtet	Bered	hnet	Symbol	Beoba	chtet	Berec	hnet
	$\varphi'$	Q'	φ	ę		$\varphi'$	Q'	$\varphi$	б
-	51031' - 51 23 0 00 0 00	00 00' 89 56 89 56 34 54 34 55	$ \begin{array}{c c}  & 0 & 0 \\  & 54027' \\  \hline  & 5427 \\  & 000 \\  & 000 \end{array} $	00 00' 90 00 90 00 34 54 — 34 54	(010) (101) (101) (101) (011)	54037' -54 44 0 00 0 00	00 00' 90 03 90 00 35 08 — 34 59	51039' - 51 39 0 00 0 00	0000' 90 00 90 00 35 03 — 35 03
	90004/	410201	900001	44049/	(4.4.0)	90000/	44026/	00000/	440941

Die nähere Betrachtung veranlaßt den Verf., diese Krystalle als nicht rhombisch zu betrachten, sondern zur rhomboprismatischen Art der monoklinen Syngonie zu stellen.

Die optische Untersuchung und die Ableitung des optischen Ellipsoids auf theoretischem Wege ergaben, daß die Ellipsoïdaxen mit den krystallographischen Axen zusammenfallen, was für die rhombische Symmetrie sprechen würde. Axenebene ist (001). Erste Bisectrix — Ng. Mit dem Zeiss'schen Refraktometer wurden die Brechungsindices gemessen:

	500/0-Mischung	Br-Verbindung	Fehlergrenze
Nm	1,670	. 1,670	$\pm 0,002$
Np	1,640	1,640	$\pm 0,002$

Der Winkel der optischen Axen 2V wurde nach der Fedorow'schen Mcthode gemessen und die Messungen ergaben:

Aus den Werten Nm, Np und 2 V wurde der Brechungsexponent Ng berechnet:

$$50^{0}/_{0}$$
-Mischung  $1,800$   $\pm 0,026$   $\pm 0,026$ 

Zum Schluß vergleicht Verf. die geometrischen und optischen Constanten der Verbindungen:  $C_6H_3$   $Cl(NO_2)_2$  [4, 2, 4] —  $\alpha$  Modification Jungfleisch's,  $C_6H_3$   $Cl(NO_2)_2$ .  $C_6H_3$   $Br(NO_2)_2$  und  $C_6H_3$   $Br(NO_2)_2$  [4, 2, 4] und betont, daß diese Verbindungen isomorph sind.

Ref.: P. Sustschinsky.

14. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Krystalle von HgCl von Nikitowka (Annales de l'Institut des Mines de l'Impératrice Catherine II à St. Pétersbourg 1908, 1, 81).

Verf. hat von Herrn A. E. Kuppfer Stufen von rötlichem Sandstein aus Nikitowka erhalten, die mit krystallinen dünnen Krusten bedeckt waren. Die Kryställchen sind farblos, dünnstengelig, mit Diamantglanz. Die krystallochemische Analyse ergab, daß es wirklich Kryställchen von HgCl sind; mittlerer Wert des Winkels (004): (444) =  $67^{0}47'$ , was dem von Goldschmidt angegebenen Winkel  $67^{0}44'$  sehr nahe steht. Ref.: P. Sustschinsky.

15. Derselbe: Versuche, die den beträchtlichen Unterschied in der Löslichkeit verschiedener Krystallflächen deutlich demonstrieren (Ebenda 1908, 1, 81—83).

Verf. geht von dem Satz aus, daß die Löslichkeit einer Krystallfläche umgekehrt proportional ihrer reticularen Dichte ist und für eine irrationale Fläche gleich 0 sein muß. Daraus folgt, daß auf einer irrationalen Fläche sogar aus einer schwachen Lösung die Substanz abgelagert wird; dagegen werden die rationalen Flächen mehr oder minder geätzt. Verf. beschreibt mehrere Versuche mit künstlich angeschliffenen Flächen an NaCl und Chromalaun, die diesen Satz bestätigen.

Ref.: P. Sustschinsky.

16. E.v. Fedorow (in St. Petersburg): Zinkhaltiger Troilit als Sublimations-Hüttenproduct (Annales de l'Institut des Mines de l'Impératrice Catherine Il à St. Pétersbourg 1908, 1, 160).

Verf. hat von Bergingenieur Nazwaloff einige Proben von Sublimations-krusten auf dem Kupferstein von der Hütte Kedabek (Transkaukasien), durch Brand desselben entstanden, erhalten. Auf der Oberfläche dieser Kruste haben sich kleine skelettartige, aber gut reflektierende oktaëdrische Kryställchen gebildet. Nach der approximativen Messung und chemischen Probe (Anwesenheit von S, Zn und sehr viel Fe) rechnet Verf. dieses Mineral zum Zn-haltigen Troilit.

### 17. Derselbe: Verschiedene Löslichkeit der Krystallflächen, wie sie im Mineralreiche auftritt (Ebenda 1908, 1, 160—163).

Verf. hat Versuche mit Steinsalzpulver angestellt, die ihn zur Schlußfolgerung führten, daß jeder Krystallform, ceteris paribus, ihre eigene specielle gesättigte Lösung entspricht, mit der die Flächen dieser Form sich im Gleichgewicht be-Von diesem Standpunkt aus betrachtet Verf. verschiedene Beispiele aus dem Mineralreich. So hält er dafür, daß die bekannten Eisenkalkgranate von Pitkäranta mit großen Atzfiguren auf den Flächen von {110} sich in einer Lösung gebildet haben, die für die Flächen (211) annähernd gesättigt, aber für die Flächen {440} ungesättigt war; weitere Beispiele sind die stark geätzten Magnetitkrystalle von Achmatowsk, eine Galenitstufe aus Derbyshire, ein Hämatitkrystall aus der Schabrow'schen Grube (Ural). Alle diese Erscheinungen werden als eine Krystallisation in Berührung mit verdünnten Lösungen betrachtet. Eine entgegengesetzte Erscheinung ist das Absetzen von Beschlägen auf den wenigen wichtigen, zum Teil irrationalen Flächen aus gesättigten Lösungen. Beispiele dieser »Concentrationskrystallisation« (im Gegensatz zu der früher erwähnten »Verdünnungskrystallisation«), die Verf. angibt, sind folgende: rauhe Flächen am Topas, rauhe Flächen {211} am Adular vom St. Gotthard und von Kjachta. Pleonast von der Nikolaje-Maximilianow'schen Grube (Ural).

Ref.: P. Sustschinsky.

### 18. Derselbe: Interessante Stufen von Kalifeldspäten aus dem Museum des Berginstituts (Ebenda, 4'908, 1, 463--465).

Verf. beschreibt interessante, große Bavenoer Zwillinge von Orthoklas aus Kjachta, Schaitanka (Ural), dann Mikroklin aus Ilmengebirge, Manebacher Zwilling am Orthoklas von Schaitanka und eine Orthoklas-Pseudomorphose nach Wernerit von Arendal (Norwegen).

Ref.: P. Sustschinsky.

# 19. S. P. Erschoff (in St. Petersburg): Ein Beispiel starker Änderung der Doppelbrechung und des Winkels der optischen Axen in zonar gebautem Epidot (Ebenda 4908, 1, 466—467).

Verf. hat mit dem Fedorow'schen dreiaxigen Universaltisch einen Epidotkern aus dem Quarz-Epidot-Tuff-Schiefer des Akmolinsk-Gebietes (West-Sibirien) untersucht. Dieser Kern ist in der Mitte stark doppeltbrechend, die äußeren Zonen sind aber weniger stark doppeltbrechend und es zeigt sich, daß der Winkel

297

der optischen Axen mit der Zunahme der Doppelbrechung größer wird, bei größeren Werten der Doppelbrechung aber beinahe unverändert bleibt.

Ref.: P. Sustschinsky.

20. W. J. Sokolow (in St. Petersburg): Optische Symbole der Mineralien: Puschkinit, Kainit, Barytocalcit, Waluewit und Cyanit (Annales de l'Institut des Mines de l'Impératrice Catherine II à St. Pétersburg 4908, 1, 467—468).

Verf. hat nach der Methode von E. Fedorow (diese Zeitschr. 37, 143) den Charakter der Dispersion der optischen Axen und die optischen Symbole an den obengenannten Mineralien bestimmt. Es sind folgende:

Puschkinit von der Werchne-Issetsk'schen Datsche (Ural): π.70°.0.

Kainit:  $0.\overline{84.0.}$ 

Barytocalcit: 0. 16.0.

Waluewit: Schliff  $\perp Np \pi. \bar{1}\bar{1}^0.\pi$ .

Cyanit (Borissow'sche Berge, Kyschtym, Ural): 30.820. — 20.

Ref.: P. Sustschinsky.

### 21. E. S. v. Fedorow (in St. Petersburg): Barytocalcit und Pseudomorphose von Baryt nach Barytocalcit (Ebenda 1908, 1, 182—185).

Verf. hat 15 Krystalle einer sehr schönen Barytocalcitstufe vom Alston Moor am Universalgoniometer untersucht, wobei die sphärischen Coordinaten sich als beinahe ganz übereinstimmend mit denen in den »Winkeltabellen« Goldschmidt's angeführten erwiesen. Durch kritische Vergleichung verschiedener Aufstellungen kommt Verf. zur Schlußfolgerung, daß die richtigste Aufstellung die trigonaloïde ist, wobei die Structur die hexaëdrische ist. Die gemessenen Winkel, sowie die Häufigkeit des Auftretens der entsprechenden Form werden durch folgende Tabelle illustriert:

			$\varphi$	ę	
A	100	(110)	42026'	$90^{0}00'$	$90^{0}/_{0}$
	001	(701)	90 00	12 26	?
D	110	(100)	90 00	90 00	>10
	101	(044)	32 11	45 22	>90
A	270	(430)	16 57	90 00	> 50
	112	(201)	90 00	44 52	>50
	112	(001)	90 00	29 00	> 25
U	3 1 2	(021)	18 06	60 43	5
Aa	310	(240)	61 20	90 00	> 1
$Aa^3$	510	(230)	31 22	90 00	>10

Im weiteren beschreibt Verf. eine Barytstufe von Hexham (Northumberland), in der A. E. Kupffer eine Pseudomorphose nach Barytocalcit vermutete. Verf. hat dies durch angenäherte Messungen bestätigt. Die optische Bestimmung, durch W. J. Sokolow ausgeführt, ergab:  $2V = -16^\circ$ ; Ng - Np = 0,002 (berechnet Ng - Np = 0,10). Ref.: P. Sustschinsky.

22. E. S. v. Fedorow (in St. Petersburg): Natürliche Ätzfiguren am Topas (Annales de l'Institut des Mines de l'Impératrice Catherine II à St. Pétersbourg 1908, 1, 186-191).

Verf. beschreibt natürliche Ätzfiguren, die er an 11 Topaskrystallen aus den Ilmenbergen, von Alabaschka und Urulga im mineralogischen Museum des Berginstituts beobachtet hat. Die Beschreibung ist durch 7 große Photographien illustriert. Die hypohexagonale Aufstellung des Topas wurde durch Herrn E. K. Mitkewitsch-Woltschansky bestätigt. Nebenbei hat Verf. folgendes beobachtet: 4) eine deutliche Bestandigkeit der Typen der Ätzfiguren auf gleichwertigen Flächen; 2) bei sehr starker Ätzung die Bildung von zweierlei Arten von Ätzfiguren d. h. Bildung von Ätzfiguren auf Flächen, die selbst durch Ätzung entstanden sind; 3) starker Unterschied der Ätzfiguren auf Flächen verschiedener Formen; so ist die Fläche {1000}, die am stärksten vorwiegt, auch am meisten geätzt.

### 23. Derselbe: Krystalle des Mineralogischen Museums des Berginstituts (Ebenda, 4908, 1, 492—223).

Verf. setzt in dieser Abhandlung seine Untersuchung über die richtige Aufstellung der Krystalle verschiedener Mineralien mit Berücksichtigung der wichtigen Formen fort<sup>1</sup>). Von diesem Standpunkt aus sind folgende Mineralien aus der Sammlung des Berginstituts untersucht worden: Anatas vom Dauphiné und aus dem Binnental (3 Krystalle), Brookit (22 Krystalle), Rutil (7 Krystalle), ein rutilähnlicher Krystall, Kassiterit (8 Krystalle), Thorit von Brevig (2 Krystalle), wobei die Symbole der Complexe sind:

Anatas	Brookit	Rutil	Kassiterit	Thorit
4 d	4d	4 h	4 d	4 d
68	68	43	44	42
	A			

dann Hämatit aus der Schabrow'schen Grube (Ural), Korund aus Indien, aus der Seife am Fluß Poloticha (Ural), aus Ceylon, und aus der Seife Sanarka, Columbit (Niobit) aus dem Ilmengebirge, von Standish (Maine) und Ivigtût (Grönland), Äschynit aus dem Ilmengebirge, Linarit (Ural und Altai), Skogbölit aus Finnland, Azurit, Manganit von Ilfeld, Mursinskit (siehe »Erprobung des Limitgesetzes an Mursinskit«, diese Zeitschr. 1907, 43, 36), Caledonit von Leadhills, Euklas aus Brasilien und von der Sanarka, Malachit von Mednorudjansk (Ural). Zum Schluß betont Verf. die große Bedeutung der Methode der richtigen Aufstellung der Krystalle und der Verteilung der Formen nach der Wichtigkeit ihres Auftretens an den Krystallen und weist darauf hin, daß ein Kriterium dieser Wichtigkeit die Procentzahl des Auftretens an den betreffenden Krystallen sein kann.

### 24. D. N. Artemieff (in St. Petersburg): Krystalle von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, deren Structur und Zwillinge (Ebenda, 1908, 1, 229—232).

Die Krystalle wurden früher von Schabus (Wien, Akad. Ber. 1850) gemessen. Sie scheiden sich aus wässeriger Lösung ( $t=\pm\ 20^{\circ}$  C.) mit den

<sup>4)</sup> Siehe E. S. Fedorow, Kritische Übersicht der Krystallformen des Mineralreichs. Mémoires de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Pétersbourg, 14, No. 2.

Wachstumsflächen {001} oder {101} aus und gehören bekanntlich zur pinakoïdalen Klasse der triklinen Syngonie vom kubischen Typus¹). Außer einfachen Krystallen wurden auch Zwillinge nach (001) beobachtet. Zwei von den besseren Krystallen wurden auf dem Fedorow'schen Universalgoniometer gemessen und lieferten folgende Werte:

		P	ę		
Symbole	Gemessen Mittel	Berechnet	Gemessen Mittel	Berechnet	
001	380 35'	370 33'	10019'	10018'	
100	90 00	90 00	90 00	90 00	
010	1 44		90 00	90 00	
704	274 48	_	59 29		
041	178 11	178 40	59 24	59 48	
101	85 44	85 44	62 35	62 23	
440	45 26	45 41	90 00	90 00	
170	136 18		90 00	90 00	
111	226 04	226 46	67 35	67 38	
171	132 15		68 46	68 46	
012	7 35	7 34	46 49	46 47	

Zur Berechnung der geometrischen Constanten wurden folgende Winkel genommen:  $\varphi$  für (010),  $\varphi$  für (110),  $\varphi$  für (110),  $\varphi$  für (1101),  $\varphi$  für (1101) und  $\varphi$  für (111); es ergab sich:  $a_1 = 1,7999$ ;  $a_2 = 0,0699$ ;  $a_3 = 0,1093$ ;  $a_4 = 1,8259$ ;  $a_5 = 0,1422$ . Das Symbol des Flächencomplexes ist

4(h); 1 68; ?

Im weiteren discutiert Verf. die richtige Aufstellung dieser Krystalle nach der neuen graphischen Methode von Fedorow, betrachtet die Abweichung von der idealen Form bei hexaëdrischer, oktaëdrischer und dodekaëdrischer Structur und kommt zur Schlußfolgerung, daß diesen Krystallen die hexaëdrische Structur zuzuschreiben ist.

Die Lage des optischen Ellipsoïds, durch Diagramme illustriert, zeigt, daß die optischen Constanten den von H. Dufet (diese Zeitschr. 21, 287) bestimmten nahestehen.

Der Winkel der optischen Axen wurde gemessen  $2V = 53^{\circ}$ , herechnet  $52^{\circ}15'20''$ . Ref.: P. Sustschinsky.

25. E. S. v. Fedorow (in St. Petersburg): Ein zweifelhafter Augitzwilling von den Monti Rossi (Annales de l'Institut des Mines de l'Impératrice Catherine II à St. Pétersbourg 1908, 1, 233).

Verf. gibt ein Diagramm des betreffenden Krystalls, an welchem er auf graphischem Wege beweist, daß der Krystall keine Zwillingsbildung ist, da die Axe, die als Zwillingsaxe anzunehmen wäre, um 60 von der entsprechenden Richtung abweicht.

Ref.: P. Sustschinsky.

<sup>1)</sup> Siehe dagegen die inzwischen erschienene Arbeit von Schubnikow, diese Zeitschr. 50, 49.

26. W.W. Nikitin in St. Petersburg): Ein Fall secundärer Feldspatbildung in primären Feldspäten des Porphyrs. Eine neue Combination von Zwillingsgesetzen in Vierlingskrystallen. Zwillinge nach der Axe α und nach der dazu senkrechten Geraden. (Ann. d. l'Inst. d. Mines de l'Impér. Catherine II, St. Pétersbourg 1908, 1, 236—238.)

Verf. beschreibt einen Fall der Spaltenausfüllung in Feldspatkörnern durch Feldspatsubstanz in einem Quarzporphyr aus der Wtoro-Blagodatny-Grube des Mursinsk'schen Reviers, der durch zwei photographische Abbildungen illustriert ist. Im weiteren sind Zwillingsverwachsungen, die in diesem Porphyr an denselben Feldspäten beobachtet wurden, beschrieben und deren optischen Constanten angegeben.

Ref.: P. Sustschinsky.

27. E. S.v. Fedorow (in St. Petersburg: Eine hypoparallele Verwachsung am Aragonit von Bilin (Ebenda 4908, 1, 347-348).

Verf. beschreibt einen hypoparallelen Aragonitkrystall, dessen Flächen eine Abweichung von 1°30' aufweisen; die Verhältnisse werden dadurch maskiert, daß dieser Krystall parallel auf dem Hauptindividuum aufgewachsen ist. Eine zur Notiz beigegebene Abbildung erläutert die Combination.

Ref.: P. Sustschinsky.

28. A. E. Kupffer (in St. Petersburg): Zur Frage über die Bildung des tellurischen Eisens aus den Sumpferzen (Ebenda, 1908, 1, 318).

Verf. beschreibt einen Fund gediegenen Eisens im Sumpferz eines Torfes, 20 Werst NO. von der Stadt Wologda bei der Kirche Nikolai Wosimskij. Das Eisenstück (im Jahre 1891 gefunden), vom Ocker befreit, war 10 cm lang und ca. 5 cm breit; das Gewicht mit Ocker betrug 1100 g. Structur körnig-oolitisch, wie das umgebende Sumpferz. Die Analyse ergab: Fc 99,08; P 0,28: Si 0,07 und Humussubstanz 0,57 (durch Differenz). Es fehlen Kohlenstoff und Nickel. Die Bildung dieses Eisens ist durch reducierende Tätigkeit organischer Substanzen, die aus Torf entstanden, auf das Sumpferz bedingt. Das Hauptstück des beschriebenen Eisens, 285 g im Gewicht, befindet sich im Museum des Berginstituts in St. Petersburg.

29. E. S. v. Fedorow (in St. Petersburg): Spuren trikliner Syngonie im Orthoklas (Ebenda 1908, 1, 392-394).

Verf. beschreibt einen Adularkrystall von der Fibbia (Gotthard) und einen Orthoklaskrystall von Mursinka (Ural). Der erstere ist ein Vierling, an dem je zwei Individuen nach dem Manebacher Gesetz und zwei Paare nach dem Bavenoer Gesetz verwachsen sind. Durch Beobachtung von Zwillingslamellen kommt Verf. zur Annahme einer triklinen Syngonie auch für Adular. Die Notiz ist durch zwei große Photographien illustriert. Ref.: P. Sustschinsky.

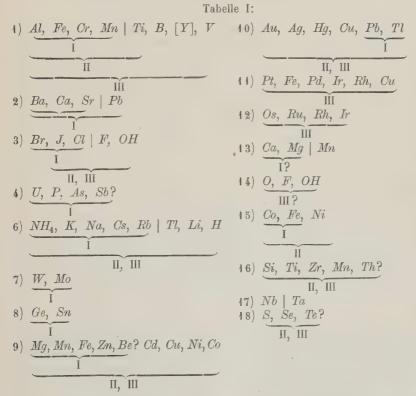
30. Derselbe: Zur Frage nach der Bildung von Zwillingslamellen am Mikroklin (Ebenda 4908, 1, 394).

Verf. beschreibt eine Zwillingsbildung am Mikroklin im Schliff eines Gesteins von dem Ufer des Weißen Meeres (Insel Gorelij), welche anscheinend durch Druck, den ein secundäres Mineralkorn ausgeübt hat, entstanden ist.

Ref.: P. Sustschinsky.

31. W. Vernadsky (in Moskau): Paragenesis der chemischen Elemente in der Erdkruste (Rede bei der Eröffnung der Sektion für Geologie und Mineralogie der XII. Vers. Russ. Naturforscher und Ärzte in Moskau, Dezember 1909).

Verf. gibt eine historische Übersicht der Erforschung der Erdkruste und deutet auf zwei wichtige Fragen hin, die im 49. Jahrhundert erörtert wurden: Paragenesis der Mineralien und quantitative Zusammensetzung der Erdkruste. Im weiteren erörtert Verf. die Bedeutung der isomorphen Reihen für die Paragenesis der chemischen Elemente und gibt eine Tabelle der natürlichen isomorphen Mischungen, die bei den irdischen Verhältnissen feste Lösungen eines bestimmten Typus geben können und deren Existenz hauptsächlich von Temperatur und Druck abhängt. In dieser Beziehung unterscheidet Verf. drei thermodynamische Gebiete: 1) Verwitterungskruste — niedrige Temperatur und niedriger Druck; 2) Gebiet der Metamorphose — hoher Druck und nicht sehr hohe Temperatur und 3) Gebiet der Magmatisation (tiefste Stufe der Lithosphäre) — hohe Temperatur und hoher Druck. Wenn man diese Gebiete von oben nach unten mit I, II und III bezeichnet, so ergibt sich folgende Tabelle für die in der Natur vorkommenden isomorphen Reihen:



In einer zweiten Tabelle gibt Verf. ein Verzeichnis der chemischen Elemente nach diesen drei thermodynamischen Gebieten geordnet.

Ref.: P. Sustschinsky.

302

32. A. Meister (in St. Petersburg): Didymolith, ein neues Mineral (Verhandl. der Kais.-Russ. Mineralog. Ges. 1908, 46, 151-159).

Dieses Mineral kommt in kleinen Kryställchen am Fluß Tatarka (Nebenfluß des Angará) im Jenisseisk'schen Bergrevier in einem grauen feinkörnigen krystallinen Kalkstein, nahe dem Contact mit Nephelinsyenit, vor und wurde früher für Disthen gehalten. Die isolierten Kryställchen wurden chemisch und optisch (nach der Fedorow'schen Methode) untersucht. Das Mineral ist dunkelgrau, undurchsichtig und erscheint gewöhnlich in rhombischen Prismen von 3-4 mm Länge und 1 mm Breite. Durch Glühen wird das Mineral graulichweiß; in dünnen Platten durchsichtig, farblos; spröde; Härte zwischen 4 und 5, näher an 5. Durch Säuren, außer HF, wird es nicht zerlegt. Vor dem Lötrohr wird es an den Rändern schwer zu einer weißen schlackigen Masse geschmolzen. Das spec. Gewicht (von A. A. Ssementschenko bestimmt) ist für das geglühte Mineral 2,67, für das ungeglühte 2,71 bei 210 C. Chemische Analyse: SiO<sub>2</sub> 53,33,  $Al_2O_3$  30,13,  $Fe_2O_3$  4,07, CaO 10,83, MqO 1,22, C 0,40; Summe: 99,48. Nach Umrechnung von Fe2O3 und MgO auf Al2O3 und CaO gibt Verf. die Zusammensetzung des Minerals als folgende:  $SiO_2$  51,03,  $Al_2O_3$  33,27, CaO 42,70, was zu der Formel: 2 CaO. 3 Al<sub>2</sub>O. 9 SiO<sub>2</sub> führt.

Das Mineral ist immer verzwillingt (daher der Name von  $\delta i\delta v\mu o g = Z$  willing) und gehört dem monoklinen System an; die Ebene der optischen Axe ist (010) und die Zwillingsebene (= Verwachsungsebene) (110). An einigen Krystallen wurde gemessen:  $(010):(110)=60^{\circ},(010):(011)=73^{\circ}30'$  und  $(110):(011)=68^{\circ}30'$ , und das Axenverhältnis  $a:b:c=0,6006:1:0,2867, \beta=106^{\circ}$  berechnet. Der Axenwinkel schwankt zwischen 78° und 87°30', im Mittel  $2V=81^{\circ}26\frac{1}{2}$ '; eine der optischen Axen fällt ungefähr mit der krystallographischen c-Axe zusammen, Dispersion q>v; Doppelbrechung negativ. Der Brechungsindex  $\beta$ , mit dem Wallerant'schen Refractometer gemessen, ist 1,58, mit Abbe-Czapsky 1,5008; die Doppelbrechung (nach der Nikitin'schen Methode bestimmt) ist  $\gamma-\alpha=0,015$ .

Der graue Kalkstein ist gewöhnlich arm an Mineralien; nur stellenweise sind Pyrit, Körner von Quarz und Muscovitblättehen vorhanden.

Außer dem beschriebenen Mineral erwähnt Verf. noch zwei ähnliche Mineralien, in denen CaO durch MgO ersetzt ist. Es sind zwei Analysen angegeben: I.  $SiO_2$  42,17,  $TiO_2$  0,50,  $Al_2O_3$  31,65,  $Fe_2O_3$  1,09, FeO 3,46, MgO 8,61, CaO 0,17,  $Na_2O$  0,90,  $K_2O$  0,86, Glühverlust 8,44; Summe: 98,92. II.  $SiO_2$  37,96,  $Al_2O_3$  44,68,  $Fe_2O_3$  9,52, MgO 6,89, CaO 0,46; Summe: 99,51.

Die beschriebenen Mineralien sind wahrscheinlich als Contactmineralien, durch Nephelinsyenit hervorgerufen, zu betrachten.

Ref.: P. Sustschinsky.

33. N. Belaïew (in St. Petersburg): Studien über die Widmanstättenschen Figuren bei den Meteoriten und bei den irdischen Legierungen. I. Künstliche Nachbildung der Meteorstructur in Eisen- und Kohlenstofflegierungen (Ebenda 1909, 47, 209—225 mit französ. Résumé 225—231).

Während früher (von Osmond u. a.) eine den Widmanstätten'schen Figuren ähnliche Erscheinung nur bei sehr starken Vergrößerungen beobachtet werden konnte, gelang es dem Verf., durch ähnliche Bedingungen, wie sie beim Meteoreisen vorhanden waren, nämlich durch stark und lange dauernde Überhitzungen des ge-

schmolzenen Metalls und langsame Abkühlung, im Stahl künstlich Widmanstätten'sche Figuren hervorzubringen, welche, mit freiem Auge sichtbar, denen im Meteoreisen von Tazewell sehr ähnlich waren und je nach der Lage des Schnittes auch die gleichen, der oktaëdrischen Structur entsprechenden Winkel zeigten. Das zuerst krystallisierte  $\gamma$ -Eisen (s. diese Zeitschr. 35, 658) hat offenbar infolge der langsamen Abkühlung eine Umlagerung erfahren, durch welche eine gröbere oktaëdrische Structur, mit paralleler Anordnung innerhalb größerer Partien, entstand, und diese Structur blieb auch nach der Umwandlung und Bildung des Ferrits und Perlits erhalten. Es können somit auch im Stahl die gleichen Structurverhältnisse künstlich hervorgebracht werden, welche das Meteoreisen darbietet.

34. P. N. Tschirwinsky (in Nowotscherkassk): Über die Krystalle der Cyklohexendimethylessigsäure  $CH_2$ .  $CH_2$ .  $CH_2$ .  $CH_3$ )2. COOH. (Schriften d. Ural'schen Ges. d. Naturf., Ekaterinburg 1909, 29, 113—117).

Die Krystalle wurden von Prof. O. Wallach in Göttingen dargestellt (O. Wallach: Zur Kenntnis der Terpene, Just. Liebig's Ann. d. Chemie 1908, 360, 68, VII). Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{410\}$  und  $r\{101\}$ . Dem Habitus nach erinnern die Krystalle an Adularkrystalle. Es wurde gemessen:  $(110):(100)=42^{\circ}26'$  und  $(101):(100)=68^{\circ}34'$ . Das berechnete rhombische Axenverhältnis ist: a:b:c=0.914:1:0.359. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, mit Glasglanz, spröde. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  und weniger vollkommen nach  $r\{101\}$ . Unter dem Mikroskop sieht man in der Richtung der c-Axe verlängerte Flüssigkeitseinschlüsse, manchmal mit Libelle. Der nach der Methode des Herzogs von Chaulnes annähernd gemessene Brechungsexponent für grünes Licht ist 1.8. In der Verticalzone parallele Auslöschung. Dispersion  $\varrho > v$ . Ebene der optischen Axen  $\{001\}$ . Erste Mittelinie Axe a. Durch die Flächen  $a\{100\}$  beide Axen sichtbar.

Ref.: P. Sustschinsky.

25. W. Voigt (in Göttingen): Einige Beobachtungen im Gebiete der Optik anisotroper Körper (Verh. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 80. Vers. zu Köln 4908 [Leipzig 4909, S. 56]).

Derselbe: Eine Einwirkung natürlich activer Körper auf das an ihnen reflectierte Licht (nach Beobachtungen von K. Försterling) (Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 1908, 10, 757—762. Physik. Zeitschr. 1908, 9, 782—784).

K. Försterling (in Göttingen): Über die Reflexion des Lichtes an natürlich activen Körpern (Ann. d. Physik 1909, (4) 29, 809—832).

Hier ist zum erstenmal die Einwirkung des natürlichen Drehungsvermögens auf das reflectierte Licht festgestellt worden. Es handelt sich also um einen Vorgang, welcher analog ist dem Kerr'schen Phänomen, also der Einwirkung, welche das Licht bei der Reflexion an einem magnetisch erregten Spiegel aus ferromagnetischem Material (magnetische Rotationspolarisation) erfährt. Der sehr schwierige experimentelle Nachweis der Wirkung der circularen Doppelbrechung auf das reflectierte Licht gelang dadurch, daß man die Reflexion in der Nähe der beginnenden totalen Reflexion vor sich gehen ließ.

Die Theorie ist namentlich in der an dritter Stelle angeführten Arbeit veröffentlicht. Die Rechnung wird einfach in folgendem Grenzfall: Von den beiden Wellen, welche sich in dem optisch activen Medium fortpflanzen, verläuft die eine parallel der Grenze (d. h. wird eben total reflectiert), die andere aber dringt eben noch ein. Die Rechnung ergibt für die Amplitude  $R_p$  der Kerr'schen Componente, welche dem normal zur Einfallsebene polarisierten einfallenden Licht mit der Amplitude  $E_s$  entspricht:

$$R_p = \frac{-2iNN'\gamma_1 E_s}{(N^2 + N'^2)\gamma_1 + 2NN'\gamma'}; \quad i = V - 1.$$

Hier ist N der Brechungsindex des ersten Mediums, N' der mittlere Brechungsindex des zweiten (activen) Mediums;  $\gamma$  ist der Cosinus des Einfallswinkels,  $\gamma_1$  derjenige des Brechungswinkels der nicht total reflectierten Welle. Sind  $n_1$  und  $n_2$  die Brechungsindiees der beiden im activen Medium fortschreitenden circularen Wellen,  $N'=\frac{1}{2}(n_1+n_2)$ , dann ist  $\gamma_1=\sqrt{2(n_1-n_2)/n_1}$ .  $R_p$  wird groß, wenn  $\gamma$  klein wird. Soll  $\gamma$  sehr klein werden, d. h. der Einfallswinkel, bei dem die Totalreflexion eintreten soll, groß, dann muß der Brechungsindex des ersten und zweiten Mediums einander nahe gleich, also N nahe gleich N' werden; d. h. man muß die Messung nicht in Luft, sondern in einer geeignet gewählten Flüssigkeit ausführen. Dann wird obige Formel

$$R_p = -\frac{i \gamma_1 E_s}{\gamma_1 + \gamma}$$

Für  $\gamma=0.017$  — Einfallswinkel 890 — wird  $\frac{R_p}{i\,E_s}$  bei Quarz gleich  $\frac{4}{2.77}$  und das Intensitätsverhältnis gleich ca.  $\frac{1}{8}$ ; für Natriumchlorat wird  $\frac{R_p}{i\,E_s}=\frac{1}{7}$  und das Intensitätsverhältnis gleich  $\frac{1}{80}$ .

Das sind, wie Voigt in den an zweiter Stelle erwähnten Arbeiten bemerkt, außerordentlich günstige Verhältnisse, die weit das übertreffen, was bei dem eigentlichen Kerr-Effect erreichbar ist. Dieser günstige Effect ist allerdings nur für eine Farbe zu erwarten.

Die qualitative Prüfung der Theorie muß also folgendes ergeben: Wenn das einfallende Licht | oder | zur Einfallsebene polarisiert ist, so muß das Gesichtsfeld bei gekreuzten Nicols dann aufgehellt werden, wenn man das Licht am Grenzwinkel einfallen läßt, sonst nicht. Statt monochromatisches Licht zu benutzen und den Einfallswinkel allmählich zu ändern, bis der oben erwähnte günstige Fall eingetreten ist, kann man besser weißes Licht benutzen, sodaß für eine Farbe das Licht streifend in das zweite Medium austritt. Das an dem Krystall resectierte Licht wird durch ein Spectroskop zerlegt, nachdem es den Analysator durchsetzte. Man wird dann im Spectrum für jene Farbe, welche streifend in den natürlich activen Körper austritt, eine helle Linie sehen.

Experimentelle Anordnung. Das Licht eines Nernstfadens F' ging durch einen Spalt und wurde durch einen ersten Nicol  $N_1$  parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiert. Die active Platte befand sich in einem Trog, welcher mit der entsprechenden Flüssigkeit, sodaß N nahe gleich N' wurde, gefüllt war. Das austretende Licht wurde durch einen zweiten Nicol  $N_2$ , dessen Polarisationsebene zu jener von  $N_1$  gekreuzt war, und ein Ocularspectroskop

305

betrachtet. Untersucht wurde 1) Natriumchlorat in Anisol. Hier zeigte sich, wie die Theorie es verlangt, eine deutliche Aufhellung im Gelbrot. Wird Xylol dem Anisol beigesetzt, so wandert entsprechend der Änderung des Brechungsexponenten die Aufhellung zum Blau. 2) Quarz in Äthylenbromid; sehr intensive Aufhellung im Blau.

Ref.: K. Stöckl.

36. W. F. Holman (in Göttingen): Die piëzoëlektrische Erregung von Rohrzucker (Ann. d. Phys. 1909, (4) 29, 160—178. Inaugural-Dissertation Göttingen 1909).

Es wurden die acht Voigt'schen piëzoëlektrischen Moduln  $d_{hk}$  gemessen, welche für einen hemimorphen monoklinen Krystall wie Rohrzucker charakteristisch sind. Folgende Werte wurden für  $d_{hk}$  in C.G.S.-Einheiten pro 4 kg pro qem gefunden:

$d_{31}$		+	0,0217;	$d_3$	$_2 =$	+	0,0435
$d_{33}$			0,4005;	$d_1$	4 ==	+	0,0125
$d_{15}$	==	-	0,1241;	$d_2$	4 =		0,0740
$d_{25}$	=	+	0,0367;	$d_3$	6 ==	-	0,0257

(Die Z-Axe ist in die Richtung der zweizähligen Symmetrieaxe gelegt, die positive Z-Richtung von dem antilogen zum analogen Pol hin).

Mit Hilfe dieser Constanten wurden die Gesetze der piëzoëlektrischen Erregung für Rohrzucker allgemein discutiert:

#### a) Transversalerregung parallel Z.

Für die Erregung an den Flächen senkrecht zu der Z-Axe, wenn die Druckrichtung in der XY-Ebene liegt und einen beliebigen Winkel  $\Theta$  mit der X-Axe einschließt, erhält man das Moment:

$$-C = 0.0326 - 0.0109 \cos 2 \Phi - 0.0128 \sin 2 \Phi.$$

Für  $\mathcal{O} = 114^0 48'$  hat das Moment ein Maximum = 0,0494; für  $\mathcal{O} = 24^0 48'$  ein Minimum = 0,0158.

#### b) Totalerregung.

Angenommen ist eine Kugel; ihr Mittelpunkt fällt in den Anfangspunkt des Coordinatensystems. XY ist Äquatorebene. Die Druckrichtung möge in einer Meridianebene liegen, welche mit der XY-Ebene einen beliebigen Winkel  $\varphi$  und mit der XZ-Ebene einen Winkel  $\vartheta$  bildet. Es folgt: Wenn der Druck in einer Meridianebene liegt, so fällt das Gesamtmoment in eine andere Meridianebene. Für den Winkel  $\chi$ , den diese Ebene mit der XZ-Ebene einschließt, ergibt sich im Falle des Rohrzuckers:

$$\lg \chi = \frac{-0.071 \sin \vartheta + 0.0367 \cos \vartheta}{0.0125 \sin \vartheta - 0.1241 \cos \vartheta}$$

Die Ebene des Druckes und die Ebene des Momentes fallen zusammen für  $\vartheta=78^{\circ}\,22'$  und  $\vartheta=448^{\circ}\,52'$ .

Für eine Reihe von besonderen Fällen werden die Componenten  $A,\,B,\,C$  des erregten elektrischen Momentes berechnet und graphisch dargestellt.

c) Zum Schlusse wird noch die Longitudinalerregung L (= Componente des Momentes in der Richtung des wirkenden Druckes)

 $-L = (0.0118 \sin 2 \vartheta - 0.0375 \cos 2 \vartheta + 0.0356) \cos^2 \varphi \sin \varphi - 0.1005 \sin \varphi$  berechnet und besondere Fälle discutiert. Ref.: K. Stöckl.

37. E. Dorn und W. Lohmann (in Halle a. S.): Bestimmung der optischen Constanten flüssiger Krystalle Ann. d. Phys. 4909, (4) 29, 533 -565).

Untersucht wurden die von Vorländer hergestellten

Aethoxybenzalamino- $\alpha$ -Methylzimtsäureäthylester (bezeichnet mit M.Ae.) and  $\alpha$ - $\alpha$ -Aethyl- $\alpha$ 

Die Umwandlungen dieser Substanzen lassen sich folgendermaßen darstellen:

M. Ae.

amorph-fl. 
$$\stackrel{1250}{\rightleftharpoons}$$
 kr. fl. I  $\stackrel{950}{\rightleftharpoons}$  kr. fest kr. fl. II

Ae. Ae.

amorph-fl. 
$$\leftarrow$$
 kr. fest  $64^{\circ}$   $\downarrow$   $\uparrow$  kr. fl. II  $\leftarrow$  kr. fl. II

Die Substanzen verhalten sich normal wie positive optisch einaxige Krystalle, deren Axe senkrecht zur Glasfläche steht.

Gemessen wurde: I. der Brechungsexponent für die isotrope Phase und für den ordentlichen Strahl der krystallinisch-flüssigen Phasen; II. der außerordentliche Hauptbrechungscoöfficient wurde aus den Ringen im convergenten polarisierten Licht ermittelt.

Ad I. Methode. Eine dünne Schicht der zu untersuchenden Substanz wurde zwischen die Hypothenusenflächen von zwei gleichen rechtwinkeligen Prismen aus stark brechendem Glase (stärker brechend als die zu messende Substanz) gebracht. Die Prismen wurden zusammengesetzt und in einen besonders construierten Heizapparat gebracht; derselbe wurde geeignet auf dem Spectrometertisch befestigt. Es wurde dann nach der Methode der Totalreflectometer das Fadenkreuz auf die Grenze des hellen und dunklen Teiles des Gesichtsfeldes eingestellt. Bei den flüssig-krystallinischen Phasen trat die dem streifenden Strahl entsprechende Grenze erst dann sichtbar hervor, wenn das einfallende Licht nach der Einfallsebene durch ein großes Nicol polarisiert wurde. Fiel senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ein, so war die Grenze nie kenntlich. Die Messungsresultate für Ae. Ae enthält folgende Tabelle:

#### Brechungsindices für Ae. Ae.

#### 1. Isotrope Phase.

λ in μμ	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Li  rot  670.8	1,6134	1,6088	1,6041	1,5992	1.5943	1.5895	1,5847	1.5800
Na gelb		,	,	,	.,	.,	-,	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
	,	1,6264	1,6208	1,6166	1,6118	1,6071	1,6043	gamen
<i>Hg</i> grün 546,4		1,6392	1,6342	1,6291	1,6239	1,6191	-	
Hg blau	,	,	,	,	•	,		
435,7	1,6955	1,6910	1,6852	1,6796	1,6742	1,6695	1,6647	

#### 2. Flüssig-krystallinische Phase I. (Ordentlicher Strahl.)

λ in μμ	300	3 50	400	450	500	530	560
670,8	1,5371	1,5394	1,5423	1,5453	1,5496		
589,3	1,5408	1,5454	1,5487	1,5523	1,5566	1,5620	1,5679
546,4	1,5504	1,5544	1,5584	1,5625	1,5681		
435,7	1,5956	1,6025	1,6111	1,6166			-

#### 3. Krystallinisch-flüssige Phase II. (Ordentliche Strahl.)

$\lambda$ in $\mu\mu$	270	280	290	300
670,8	1,5211	1,5220	1,5234	1,5249
589,3	1,5286	1,5288	1,5305	1,5332
546,1	1,5337	1,5353	1,5369	1,5400
435,7	1,5687	1,5704	1,5731	1,5794

Die Verff. fanden, daß die Umwandlung nicht in den von Vorländer angegebenen Punkten 73° und 45° eintrat. Die isotrope Phase konnte bis 57° bezw. 55° verfolgt werden; die Erscheinung wurde dann undeutlich; von 50° (in einem Falle von 56° an) war die Beobachtung der ersten krystallinischflüssigen Phase möglich. Diese Abweichungen von Vorländer's Angaben werden durch Unterkühlung erklärt. (Dickenschied, Halle, fand eine Discontinuität der Dichte von Ae. Ae bei 54°). — Bemerkenswert ist die starke Dispersion von Ae-Ae, wohl durch den Charakter als Zimtsäurederivat bedingt. Besonders hinzuweisen ist auf die Beziehung des Brechungscoöfficienten zur Temperatur. In der isotropen Phase nimmt n ab, wenn die Temperatur steigt; in den krystallinischen Phasen, besonders in der zweiten Phase, nimmt n für den ordentlichen Strahl stark zu, wenn die Temperatur steigt.

Die Messungsresultate für M.Ae sind in diesem Referate nicht in Tabellenform mitgeteilt, weil die Substanz und damit auch n durch wiederholte Erwärmungen erhebliche Änderungen durch Bildung eines Zersetzungsproductes erfährt. Die oben bei Ae.Ae erwähnten Beziehungen des Brechungscoëfficienten zur Temperatur zeigen sich auch bei dieser Substanz.

ad II. Methode.  $n_a$ ,  $n_c$  seien die beiden Hauptbrechungscoëfficienten,  $a=\frac{1}{n_a}$ ;  $c=\frac{1}{n_c}$ ;  $\varphi=$  Einfallswinkel;  $\varphi_o$  und  $\varphi_e$  seien die Winkel zwischen dem Einfallslot (das mit der optischen Axe zusammenfällt) und der beiden

Wellennormalen;  $\lambda =$  Wellenlänge; arDelta = Dicke der Platte. Für den mten dunklen Ring bei gekreuzten Nicols besteht die Gleichung:

$$a^{2}-c^{2}=m\frac{\lambda a}{\Delta}\cdot\frac{\sin\left(\varphi_{o}+\varphi_{e}\right)}{\sin^{2}\varphi_{e}\sin^{2}\varphi}.\tag{A}$$

Für jeden der beobachteten Ringe wurde ein Näherungswert von  $c^2 - a^2$ mit Hilfe der angenäherten Formel  $a^2-c^2=\frac{2\,m\,\hat{\lambda}\,a}{A\,\sin^2\,\varphi}$  berechnet. Da  $a=\frac{1}{n_a}$  bekannt ist, kann c angenähert ermittelt werden. Dann wurde

mit Hilfe der Gleichungen sin  $\varphi_o=a\sin \varphi$ ; sin  $\varphi_e=\frac{a\sin \varphi}{\sqrt{1+(a^2-c^2)\sin^2 \varphi}}$  $arphi_o$  und  $arphi_e$  berechnet und mit Hilfe dieser Werte aus der Hauptgleichung (A) ein verbesserter Wert von  $c^2 - a^2$  abgeleitet.

Die Ringdurchmesser 2 q wurden mit einem Polarisationsapparat von Groth mit Ocularskala gemessen.

#### 1) Ringbeobachtungen für Ae. Ae.

Die Resultate enthält folgende Tabelle (Temperatur 280):

	Li rot	Na gelb	Hg grün	$H\!g$ blau
	$\lambda = 670.8 \mu\mu$	589,3	546,1	435,7
$n_a$	1,5220	$1,529_5$	$1,535_0$	1,5705
$n_c$	1,8851	1,9075	1,9357	2,2074
$n_c - n_c$	$0,363_{1}$	$0,378_{0}$	$0,400_{7}$	$0,636_{9}$

Aus den Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß die Ringe die Gesetze befolgen, welche für einaxige feste Krystalle gelten. Für dasselbe Präparat zeigen die Ringe keine merkliche Tendenz, mit der Ordnungszahl steigende oder fallende Werte für  $a^2 - c^2$  zu liefern; ebenso läßt sich keine Abhängigkeit von der Dicke erkennen. - Die Doppelbrechung ist bei Ac. Ac außerordentlich groß, mehr als doppelt so groß wie bei Kalkspat. Besonders beachtenswert ist die außerordentliche Zunahme der Doppelbrechung nach dem violetten Ende des Spectrums hin. Diese letztere Bemerkung gilt auch für M. Ae.

#### 2) Ringbeobachtungen für M. Ae. (Zweite krystallinische Phase.)

Bei M. Ae bringen die wiederholten Erwärmungen Veränderungen der Substanz hervor. Die nicht eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die so veränderte Substanz, die eingeklammerten beziehen sich auf die unveränderte Substanz. -- Es hat den Anschein, als ob bei M. Ae für geringere Dicken die Doppelbrechung etwas stärker ausfällt als für größere Dicken. Dies läßt sich begreifen, wenn man die Doppelbrechung auf eine Parallelstellung der langen Moleküle (Vorländer's Anschauung) unter dem Einfluß der begrenzenden Glasflächen zurückführt, indem bei größerem Abstande der Parallelismus unvollständiger sein kann, besonders in der Mitte der Schicht. Von der Ordnungszahl

der Ringe ist  $a^2-c^2$  auch bei M.Ae unabhängig. — Die Abhandlung schließt mit folgenden Worten: »Die Substanzen befolgen in der zweiten krystallinischflüssigen Phase quantitativ dieselben Gesetze, wie die einaxigen festen Krystalle. Es ist dies ein weiterer starker Grund gegen die Emulsionstheorie der krystallinischen Flüssigkeiten«.

Ref.: K. Stöckl.

38. E. Bose (in Danzig-Langfuhr): Über die Viscositätsanomalien anisotroper Flüssigkeiten im hydraulischen Strömungszustande. (Ein Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der krystallinischen Flüssigkeiten) (Physikal. Zeitschr. 1909, 10, 32—36).

Der Verf. hatte in seinen Beiträgen zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten gezeigt, daß die trüben anisotropen Flüssigkeitszustände ein Durcheinander von Molekülschwärmen darstellen, deren jeder mit einer gewissen Vorzugsrichtung versehen ist, um welche sich ganz überwiegend die Längsrichtungen der Moleküle anordnen. Ein solcher Schwarm ist in Richtung seiner Vorzugsrichtung erheblich leichter deformierbar als in Richtungen senkrecht dazu. Wenn eine anisotrope Flüssigkeit unter geringem Druck (im Poiseuille'schen Zustande) durch eine Capillare strömt, so stellen sich die Schwarmaxen möglichst parallel zu den Rohraxen; dadurch lassen sich die Viscositätsanomalien der dünnflüssigen anisotropen Flüssigkeiten erklären.

Wenn aber der Überdruck größer wird, so tritt an Stelle des geordneten (Poiseuille'schen) Strömungszustandes der hydraulische (die Durchwirbelung). In diesem Falle kann sich die Vorzugsrichtung der anisotropen Flüssigkeiten nicht mehr in dem gleichen Maße geltend machen, wie es in dem geordneten Poiseuille'schen Zustande möglich ist und zwar um so weniger, je intensiver die Durchwirbelung wird, d. h. die Viscositätsanomalien der isotropen Flüssigkeiten vermindern sich mit wachsendem Druckgefälle. — Diese Folgerungen aus seiner Theorie prüft Bose an Anisaldazin in der Nähe des Klärungspunktes (ca. 4820). Die Experimente bestätigen die Theorie. Das sprungartige Viscositätsmaximum beim Klärungspunkte verschwindet um so mehr, je intensiver die Durchwirbelung wird.

### 39. F. Conrat (in Danzig?): Über das Verhalten der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunkt (Ebenda 202—206).

Vorliegende Arbeit ist unternommen, um einen Aufschluß zu erhalten über den Typus der Volumverminderung einer anisotropen (krystallinischen) Flüssigkeit beim Übergang aus dem klaren in den trübflüssigen Zustand. Bose hatte nämlich in seiner Arbeit: »Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten« abgeleitet, daß die Größe b der Van der Waals'schen Gleichung entweder eine sprungweise oder nur eine sehr schnelle »quasi-sprungweise« Änderung erfährt oder daß beides combiniert auftritt, sodaß der Ausdehnungscoëfficient der trüben Phase zwar wächst bei Annährung an den Klärungspunkt, gleichfalls aber ein Sprung in der Dichte bestehen bleibt.

Als Versuchskörper diente Anisaldazin (Umwandlungstemperatur 183,8° C.). Die Ausdehnung desselben in der Nähe des Klärungspunktes wurde mit einem Dilatometer, das in eine Capillare auslief, gemessen. Der Stand des Anisaldazinfadens in der Capillare, abgelesen an der Milchglasskala eines Beckmann-Thermometers, wurde als Maß der Ausdehnung (Dichteänderung) betrachtet. Die

Erwärmung erfolgte in einem Paraffinbad. Die Ablesungen wurden teils bei constanter Temperatur, teils bei langsam steigender und langsam fallender Temperatur angestellt. Die Versuche machen das Vorhandensein einer wirklichen Unstetigkeit in der Nähe des Klärungspunktes äußerst wahrscheinlich. Wenn sich die trübe Phase dem Klärungspunkte mit wachsender Temperatur nähert, so zeigt die graphische Darstellung der Ausdehnung in der Abhängigkeit von der Temperatur, daß die Curve nach oben schwach concav ist, d. h. beschleunigtes und am Klärungspunkte selbst sprunghaftes Anwachsen; in der isotropen Phase ist der Verlauf linear. — Die dilatometrischen Versuche scheinen mithin für die Existenz des dritten Typus zu sprechen.

Ref.: K. Stöckl.

#### 40. E. Bose (in Danzig-Langfuhr): Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten (Physikal. Zeitschr. 4909, 10, 230—244).

In seiner früheren Theorie hat Bose für die langgestreckten Moleküle der anisotropen Flüssigkeiten die Form eines Rotationsellipsoids vorausgesetzt; diese bewegen sich »molar ungeordnet« (Boltzmann); in jedem Schwarm bewegen sich die Moleküle völlig frei und unabhängig voneinander; die Rotationsaxe stellt jedoch eine Vorzugsrichtung dar. Diese Theorie erklärt das Trüberscheinen größerer Mengen, die Doppelbrechung kleinster Tröpfehen und dünnster Schichten, die Volumänderungen; sie ließ die plötzliche Viscositätsabnahme beim Klärungspunkte voraussetzen (s. S. 309).

Vorliegende Arbeit legt den Betrachtungen ein dreiaxiges Ellipsoid zugrunde und sucht damit das Zustandekommen zweier verschiedener anisotroper Phasen zu erklären. Ref.: K. Stöckl.

### 41. A. Pflüger (in Bonn): Steinsalzoptik im Ultraviolett (Ebenda 405 bis 406).

Steinsalz ist für ultraviolette Strahlen sehr durchlässig und besitzt eine viel größere Dispersion als Flußspat und Quarz. Die Dispersion eines 60°-Prismas aus Steinsalz, Flußspat, Quarz im Wellenlängengebiete 185—394  $\mu\mu$  läßt folgende Tabelle erkennen:

Wellenlängengebiet:	Flußspatprisma:	Quarzprisma:	Steinsalzprisma
$185 - 231 \mu\mu$	3° 5′	5040'	27010'
$231 - 340 \mu\mu$	2 20	4 20	10 10
340-204444	9 G	4.0	9 9 0

Die brechenden Flächen kann man durch dünne Quarzplatten, welche mit Glycerin aufgekittet sind, gegen hygroskopische Einflüsse schützen. — Aus Quarz und Steinsalz lassen sich Objective herstellen, welche im Ultraviolett achromatisch sind. Dabei wird die Steinsalzlinse zwischen zwei Quarzlinsen mit Glycerin eingekittet. (Liefernde Firma: Hans Heele, Berlin.) — Ref.: K. Stöckl.

## 42. Stefan Meyer (in Wien): Über das Verhalten von Kunzit unter Einwirkung von Becquerelstrahlung (Ebenda 483—484).

Kunzit, der unter dem Einfluß von Radiumstrahlen ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung) intensiv lachsrosa fluoresciert, verändert, wenn er jener Strahlung (z. B. 4 g

nahezu reinen Radiumchlorids) ausgesetzt wird, seine Farbe aus violettrosa in grün und zwar schon in wenigen Tagen; er nimmt also das Aussehen des grünen Hiddenits an. Während aber Hiddenit unter dem Einfluß der Radiumstrahlung nicht fluoresciert, behielt auch der grüne Kunzit sein lachsrosa Fluorescenzlicht bei. - Die Kunzitstücke leuchten nach Entfernen des Radiumpräparates noch mehrere Stunden lang rosarot nach. — Das Fluorescenz- und das Phosphorescenzlicht des Kunzits, das die Radiumstrahlen hervorrufen, ist polarisiert, mit der Schwingungsrichtung parallel der Längsrichtung der Kunzitfaser. Die grüne Färbung verliert der Kunzit, wenn er in den Strahlenkegel einer Projectionslampe (ca. 4 bis 5 Stunde) gebracht wird; er wird zuerst farblos und nimmt dann seine ursprüngliche violett-rosa Färbung wieder an. Wird ein grün gefärbtes Stück Kunzit über einem Bunsenbrenner oder in heißem Wasser (schon bei 350 bis 400 C.) erwärmt, so leuchtet es in der lachsrosa-Fluorenzfarbe; Kunzit dagegen, der seine natürliche Farbe (violett-rosa) hat, leuchtet bei so niedriger Temperatur noch nicht. Ref.: K. Stöckl.

43. R. Marc (in Jena): Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen (Physikal. Zeitschr. 1909, 10, 533. Vortrag auf der 16. Hauptvers. d. Bunsen-Ges. Aachen 1909).

Kaliumsulfat fällt aus seiner Lösung mit einer Geschwindigkeit aus, welche dem Quadrat der Übersättigung proportional ist. Dieses Geschwindigkeitsgesetz gilt auch für Kalium- und Ammoniumalaun, Kaliumbichromat und Silberacetat. Wenn in eine übersättigte Lösung Keime gebracht werden, so fällt in dem ersten Zeitmoment ungewöhnlich viel Salz aus; nach etwa ½ Minute ist der Vorgang normal geworden. Diese primäre Stoffentziehung dürfte durch einen Adsorptionsvorgang bewirkt sein; es wurde deshalb der Einfluß von stark adsorbierbaren Zusätzen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit untersucht; Farbstoffe, welche den Krystall anfärben, beeinflußsen die Geschwindigkeit stark und können die Krystallisation fast ganz zum Stillstand bringen. Nicht anfärbende Farbstoffe haben keinen merklichen Einfluß. Die Farbstoffe wurden in etwa 0,05% angewandt. Bei Lösungen mit anfärbendem Farbstoff wurde gefunden, daß die daraus gezogenen Krystalle auch einen sehr stark veränderten Krystall-habitus zeigten. Der Verf. nimmt an, daß sich an der Grenze zwischen Krystall und Lösung eine Schicht höherer Concentration, eine adsorbierte Schicht, befindet.

Ref.: K. Stöckl.

### 44. W. S. Gripenberg (in Helsingfors): Über die Krystallisation dünner Selenplatten (Physikal. Zeitschr. 4909, 10, 957).

Zur Herstellung sehr dünner Selenplatten (Dicke 0,004 mm und darunter) zwischen Glasplatten für die Druckcontactselenzelle wird folgendes Verfahren empfohlen, welches die Überführung des amorphen Selens in die lichtempfindliche, krystallinische Modification für so außerordentliche dünne Schichten ermöglicht, wo die Smith'sche Methode versagt; durch Sublimation wird auf einer mikroskopischen Deckglasplatte ein ziegelroter bis grauer Anflug von Selen niedergeschlagen; das Deckgläschen wird auf eine Spiegelglasplatte gelegt, sodaß der Selenniederschlag zwischen den Glasplättehen sich befindet. Unter Vermittelung eines Stückchens Asbestpapieres und einer Metallplatte werden die Glasplatten in eine Schraubenpresse gelegt. Mit einem Mikrogasbrenner wird erwärmt, so zwar, daß die Deckglasplatte möglichst heiß wird, die dicke Glasplatte

dagegen nur wenig über den Schmelzpunkt des Selens erhitzt wird. Hierdurch wird erreicht, daß die Selenschicht sehr fest an der dünnen Platte, auch nach der Krystallisation, haftet. Zum Gelingen der Überführung des Selens in die krystalline Structur ist es notwendig, daß zwischen den Glasplatten Interferenzfarben auftreten.

Ref.: K. Stöckl.

45. J. Weiß und J. Königsberger (in Freiburg i. B.): Über die Thermokräfte einiger Metalloxyde und -sulfide (Physikal. Zeitschr. 1909, 10, 956 bis 957).

Nachstehende Tabelle enthält die Thermokraft pro Grad zwischen 20° und 80° in Volt, wobei das genannte Mineral in Berührung mit reinem Kupfer war:

		Fundort:	Abhängigkeit vom Material:
Silicium	$-4,4 \cdot 10^{-4}$	künstlich, rein	fast gar keine
Magnetkies    Axe	$-2,3 \cdot 10^{-5}$	Morrho Velho	sehr gering
Ilmenit    Axe	$-1,27\cdot 10^{-4}$	Ural	ziemlich stark
Pyrit	$+1,29\cdot10^{-4}$	Val Giuf	gering
Manganit    c-Axe	$+1,9 \cdot 10^{-4}$	Ilefeld	5
Graphit	$+5,3\cdot 10^{-6}$	Ceylon	sehr gering
Magnetit	$+5,5 \cdot 10^{-5}$	Moriah Mine	gering
Molybdänglanz⊥Ax€		Okanogan County	an homogen, kryst, Keime
Eisenglanz	$+4,73\cdot10^{-4}$	Ouro Preto	gering

Das positive Zeichen bedeutet, daß der Strom an der warmen Lötstelle vom Oxyd zum Kupfer fließt. Die Thermokräfte sind also weit mehr als 10-bis 20 mal größer als jene von Metallen gegen Kupfer; sie sind von der nämlichen Größenordnung wie die für Kupfer- und Cadmiumverbindungen gefundenen. Bei Molybdänglanz scheint die Thermokraft mit steigender Temperatur zuzunehmen; sie ist pro 10 in Volt:

zwischen 
$$68,7^{\circ}$$
 und  $57,0^{\circ} = 7,60 \cdot 10^{-4}$   
 $57,0^{\circ}$  und  $45,8^{\circ} = 7,46 \cdot 10^{-4}$ 

Der Bestimmung der Temperatur der Lötstellen und der Auswahl des Materials ist besonderes Augenmerk geschenkt. Ref.: K. Stöckl.

46. P. Beyer (in Rostock): Beitrag zur Dioptrik doppeltbrechender Körper (lnaug.-Diss. Rostock, Jahresangabe fehlt (4909?), 46 SS., 22 Fig.).

Vorliegende Arbeit, welche auf Anregung von Dr. Gleichen entstand, behandelt eine Reihe von interessanten Problemen der Dioptrik, und zwar will der Verf. auch für Fälle einer nicht punktweisen Abbildung allgemeingiltige Beziehungen aufstellen, d. h. Beziehungen, welche von einem speciellen Gesetz der Brechung unabhängig sind.

§ 4 behandelt die Abbildung bei einem beliebigen Brechungsgesetz und entwickelt die Formeln für die Meridionalstrahlen, für die Sagittal-Strahlen und für die astigmatische Differenz bei einem System centrierter Kugelflächen. In § 2 wird das Gesetz für Brechung an der Grenze zweier doppeltbrechender Körper abgeleitet:

$$\frac{V n_o^2 \sin^2 \alpha + n_e^2 \cos^2 \alpha \left[ (n_o^2 \sin^2 \alpha + n_e^2 \cos^2 \alpha) \operatorname{tg} i - \sin \alpha \cdot \cos \alpha (n_o^2 - n^2) \right]}{V n_o^2 n_e^2 + \left[ (n_o^2 \sin^2 \alpha + n_e^2 \cos^2 \alpha) \operatorname{tg} i - \sin \alpha \cdot \cos \alpha (n_o^2 - n_e^2) \right]^2} = V n_o^{'2} \sin^2 \alpha' + n_e^{'2} \cos^2 \alpha' \left[ (n_o^{'2} \sin^2 \alpha' + n_e^{'2} \cos^2 \alpha') \operatorname{tg} i' - \sin \alpha' \cos \alpha' (n_o^{'2} - n_e^{'2}) \right]} \cdot V n_o^{'2} n_e^{'2} + \left[ (n_o^{'2} \sin^2 \alpha' + n_e^{'2} \cos^2 \alpha') \operatorname{tg} i' - \sin \alpha' \cos \alpha' (n_o^{'2} - n_e^{'2}) \right]^2}$$

Das Gesetz ist abgeleitet für den Fall, daß die beiden aneinanderstoßenden Körper optisch einaxige negative Krystalle mit dem Hauptbrechungsexponenten  $n_o$  und  $n_e$  bezw.  $n_o'$  und  $n_e'$  sind.  $\alpha$  und  $\alpha'$  sind die Winkel des Einfallslotes mit den optischen Axen. i Einfallswinkel. Es hat also das Brechungsgesetz für den außerordentlichen Strahl, ebenso wie das Snellius'sche Gesetz die Form einer Invariante.

Hieraus wird in § 3 die Abbildung bei optisch-einaxigen, negativen Krystallen abgeleitet und zwar bei der Brechung an der ebenen Trennungsfläche zweier doppeltbrechender Körper. In § 4 ist der Fall behandelt, daß in einem doppeltbrechenden Körper, dessen Trennungsfläche mit einer einfach brechenden Substanz auf der optischen Axe senkrecht steht, ein leuchtender Punkt angenommen ist. Der geometrische Ort für den meridionalen Bildpunkt ist die Evolute einer Ellipse. Es wird ferner die Entfernung des sagittalen Bildpunktes von der Trennungsfläche und die astigmatische Differenz hergeleitet. In § 5 ist die Brechung eines Strahlenbündels durch eine planparallele Kalkspatplatte berechnet, die senkrecht zur optischen Axe geschnitten ist. § 6 behandelt den Fall, daß ein doppeltbrechendes Prisma, das sich in Luft befindet, von einem Strahlenbündel durchsetzt wird, das im Hauptschnitt verläuft. In § 7 ist der symmetrische Durchgang eines unendlich dünnen Strahlenbündels durch ein doppeltbrechendes Prisma, dessen optische Axe den brechenden Winkel halbiert, dargestellt und in § 8 und § 9 der Durchgang und der symmetrische Durchgang eines unendlich dünnen Strahlenbündels durch ein System doppeltbrechender Prismen. Ref.: K. Stöckl.

# 47. B. Halle (in Steglitz): Ein Vorschlag zur Aufstellung einer neuen Härteskala für Krystalle (Deutsch. Mech. Ztg. 4909, S. 84—84).

Die Methode hat die Aufgabe, die Härte der Krystalle in verschiedenen Axenrichtungen zu messen und zugleich die Härteskala zu verseinern. Sie beruht in einer Abänderung der Methode von Rosiwal (Wien, Vorträge im Verein z. Verbr. naturw. Kenntnisse 1893, S. 605). Rosiwal wiegt das Mineral, schleift es mit einem bestimmten Quantum Schleismittel auf einer Glasplatte bis zur Unwirksamkeit des letzteren ab; durch nochmaliges Abwägen wird der Gewichtsverlust bestimmt und dieser Gewichtsverlust ist das Merkmal für die Härte des Minerals in einer bestimmten Richtung. Die Abänderungen von Halle sind:

- 1) Als Schleifschale wird nicht eine Glasplatte, sondern eine Messingplatte benutzt;
- 2) die Messung wird nicht von dem Verbrauch einer bestimmten Menge Schleifmittel abhängig gemacht; es wird vielmehr durch weitere Zufuhr des Schleifmittels die Schleifkraft ungeschwächt erhalten. Die Härte wird proportional gesetzt den Gewichtsverlusten, den die Krystalle in gleichen Zeiten unter sonst gleichen Umständen (gleiche Geschwindigkeit der Schleifscheibe, gleicher Druck, gleiches Schleifmittel) erleiden.

Apparat construiert von Fueß,

Ref.: K. Stöckl.

48. V. Pöschl (in Graz): Die Härte der festen Körper und ihre physikalisch-chemische Bedeutung (Mit 4 Fig. im Text und 1 Tafel. 84 S., Dresden 1909).

Die Arbeit gibt in ihrem ersten Teile bis S. 39 eine sehr lesenswerte Darstellung der bisherigen Härtemessungen.

Es wird dann eine neue Methode der Härtemessung beschrieben; sie stützt sich darauf, daß die Härte als Widerstand betrachtet wird, den die der Oberfläche am nächsten befindlichen Teilchen eines Körpers ihrer Trennung entgegensetzen.

Die Härte wird definiert als die Kraft, die zu überwinden ist, um ein Teilchen aus dem Verband der Nachbarteilchen zu reißen.

Methode: Es werden nur ganz geringe Deformationen und zwar möglichst an der Oberfläche der Körper hervorgebracht. Der zu untersuchende Körper liegt auf einem Wagen und wird unter einer Diamantspitze, welche sehr gering belastet wird, vorbeigezogen. Der Wagen schiebt dann den Krystall unter das Objectiv eines Mikroskops; die Breite des von der Diamantspitze gezogenen Ritzes wird mit einem Ocularmikrometer, die Tiefe der Ritzfurche wird mit einer Mikrometerschraube gemessen. Zur Beobachtung dient ein Metallmikroskop von Prof. Rejtö, Budapest (construiert von Reichert, Wien). Die Furchenbreite kann bis auf 2 $\mu$  genau angegeben werden. Die Pöschl'sche Methode stellt eine Abänderung der von Grailich und Pekárek angegebenen dar; es wird nicht die Sichtbarkeit des Ritzes als Kriterium der Messung betrachtet, sondern es wird gemessen, wie sich die Furchenbreite und Furchentiefe bei variabler Belastung der Spitze ändert.

Bei vielen der früheren Methoden ist nicht die Härte bestimmt, sondern eine Eigenschaft, welche durch Härte und Tenazität (Plasticität und Sprödigkeit), in den seltensten Fällen durch Härte allein bedingt ist. Jeder von einer Spitze auf einer Oberfläche erzeugte Ritz wird aufgefaßt als bestehend aus zwei Bestandteilen, von welchen der eine Teil als eigentlicher »Härteritz« bezeichnet wird, der andere Teil als »Complex der Spaltrisse«. Als ein Hauptresultat seiner Messungen, das sich mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt, spricht der Verf. den Satz aus: Die Härte auf einer Krystallfläche ist nach allen Richtungen gleich groß.

Folgende Nebeneinanderstellung läßt den Unterschied von Pöschl's Forschungen über die Abhängigkeit der Härte von der Richtung bei Krystallen gegenüber den Resultaten Exner's erkennen:

#### Exner:

- 1) Gegensätze in der Härte werden überhaupt nur an solchen Krystallen beobachtet, welche eine Spaltbarkeit besitzen.
- 2) Die Krystallflächen, welche der vollkommensten Spaltbarkeit parallel gehen, sind überhaupt am wenigsten hart; diejenigen, auf denen die Spaltbarkeit senkrecht steht, am härtesten.

#### Pöschl:

- 4) Gegensätze in der Härte sind nur an solchen Krystallen mit freiem Auge erkennbar, welche eine Spaltbarkeit besitzen.
- 2) Die Krystallflächen, welche der vollkommenen Spaltbarkeit parallel gehen, scheinen überhaupt am wenigsten hart (weil die Spaltschichten sehr leicht im ganzen weggerissen werden, deshalb erscheint z. B. bei derselben Belastung der Ritz außerordentlich groß

- 3) Auf einer Fläche, die der Spaltung parallel geht, und von keiner weiteren Spaltrichtung getroffen wird, ist die Härte nach allen Richtungen gleich.
- 4) Eine Fläche, auf welcher die Spaltbarkeit senkrecht steht, besitzt in der Richtung parallel zur Spaltung die geringste, senkrecht zur Spaltung die größte Härte.

5) Auf einer Fläche, welche schief von einer Spaltebene geschnitten wird, zeigt sich sogar eine Härtedifferenz längs derselben Linie: ritzt man von dem stumpfen Durchschnittswinkel gegen den scharfen zu, so offenbart sich die größere Härte; wird umgekehrt die Härte in der Richtung von dem scharfen Durchschnittswinkel gegen den stumpfen zu geprüft, so ist sie geringer.

- —, so weit eben die Abtragung der Schichten reicht); diejenigen, auf denen die Spaltbarkeit senkrecht steht, am härtesten (da den Härteritz nur wenig Teilchen infolge der Spaltbarkeit verbreitern).
- 3) Auf einer Fläche, die der Spaltung parallel geht und von keiner weiteren Spaltrichtung getroffen wird, ist die Härte nach allen Richtungen gleich, da auch die Aufblätterung bezw. Abtragung der Spaltschichten nach allen Richtungen in gleichem Ausmaße erfolgt.
- 4) Eine Fläche, auf welcher die Spaltbarkeit senkrecht steht, besitzt in der Richtung parallel zur Spaltung die geringste, senkrecht zur Spaltung die größte Härte. Bei diesem Satze, der noch einer Aufklärung bedarf, könnte es Sache des Gefühles sein, Unterschiede in der Härte zu erkennen. Parallel zur Spaltung geht der Ritz ohne Hindernis vor sich, senkrecht zur Spaltrichtung müssen viele Spaltschichten überquert werden, deshalb hier scheinbar größere Härte.
- 5) Aus demselben Grunde zeigt auch eine Fläche, welche schief zur Spaltebene geschnitten wird, eine Härtedifferenz längs derselben Linie; ritzt man von dem stumpfen Durchschnittswinkel gegen den spitzen zu, so offenbart sich (wenigstens für das Gefühl) größere Härte; wird umgekehrt die Härte in der Richtung von dem spitzen Durchschnittswinkel gegen den stumpfen zu geprüft, so scheint die Härte geringer.

Als ein Beispiel mögen hier die Ergebnisse der Härteprüfung an Kalkspat mitgeteilt werden.

Breite des Ritzes in  $\mu$ .

Belastung:	20 g	10 g	5 g	2 g
Parallel der Rhomboëderkante	20 11	15	10	7
Parallel der anschließenden Rhomboëder- kante, die mit der ersten den spitzen Winkel einschließt	21	15	7	
Parallel der längeren Diagonale	24	19	13	
Parallel der kürzeren Diagonale	18	15	6	

Dazu schreibt der Verf.: »Aus den erhaltenen Ergebnissen darf man nicht folgern, daß parallel zur kürzeren Diagonale die größte und parallel zur längeren die geringste Härte besteht. Wir müssen vielmehr annehmen, daß die Spitze mit derselben Belastung immer dieselbe Arbeit zu leisten imstande ist, und daß diese verwendet wird: 4) zum Wegtragen der kleinsten Teilchen auf der Oberfläche, also zur Erzeugung der Härteritze; 2) wenn die Spaltrichtung nicht mit der Richtung der Härteprüfung zusammenfällt, zur Trennung der Spaltschichten, — was in der Structur des Krystalles begründet ist —, sodaß Spaltrisse sichtbar werden.

Bei der ersten Versuchsreihe kommen beide Umstände in Betracht, die Energie der ritzenden Spitze wird aufgebraucht zur Erzeugung eines bestimmten Härteritzes und der Spaltrisse, analog bei der zweiten Versuchsreihe. Bei der dritten Versuchsreihe treten nur schwache und zur Ritzrichtung parallele Deformationen auf. Die Energie erzeugt daher einen größeren Härteritz, da die Componente für die Spaltrisse gleich Null ist. Das entgegengesetzte Ergebnis liefert die vierte Versuchsreihe, da hier die Spaltrisse senkrecht stehen, und zu ihrer Erzeugung ein größerer Teil der Energie erforderlich ist als bei den anderen Versuchen, — es ist deshalb erklärlich, wenn der Härteritz schwächer ist. — Die Rhomboëderfläche hat überall die gleiche Härte, die Ritze erscheinen jedoch verschieden breit, je nach der Ausbildung der Spaltbarkeit.«

Pöschl's Härtezahlen und Härteskala nach Mohs. Folgende Tabelle enthält einen Vergleich mit Mohs' Skala, wenn als Grundlage nur solche Messungen genommen sind, bei denen möglichst reine Härteritze festzustellen waren. Apatit und Flußspat vertauschen ihre Rolle.

							Volumen		
							des Härte-		
Härtegrad	Breite	e des	Härte	eritzes	in $\mu$	bei	ritzes für	Härte	zahl
nach der	Belast	ung	der Di	amant	spitze	mit	die Länge	Berech-	Abge-
Mohs'schen	2 g	5 g	10 g	<b>2</b> 0 g	50 g	100 g	$1 \mu \text{ in } \mu^3$	net:	rundet
Skala:							bezog. au	f	
						20	g Belastu	ng:	
4	15	24	42	(70)		******	1225	4,89	5
2	10	19	25	(34)			289	20,76	21
t 3		10	16	22	—		121	49,58	50
t 4			9	12	20	24	36	166,66	167
S.			Q	4.7	10	9.2	40	100 48	122
			3	14	1 3	40	4.9	122,40	122
6	**********	-		(10)	15	22	25	240	240
7				(6)	(9)	12	9	666,67	667
8	Minimum			(5)	(7)	9	6	1000	1000
	nach der Mohs'schen Skala:  4 2 4 3 4 5 6 7	nach der Belast 2 g Skala:  4	nach der Mohs'schen Skala:  4	nach der Mohs'schen Skala:         Belastung der Di 2 g 5 g 40 g           4         45 24 42           2         10 49 25           3         — 40 46           4         — 9           5         — 9           6         — — 7	nach der Mohs'schen Skala:         Belastung der Diamant:           4         45         24         42         (70)           2         10         19         25         (34)           3         —         10         16         22           4         —         —         9         12           5         —         —         9         14           6         —         —         —         (10)           7         —         —         (6)	nach der Mohs'schen Skala:     Belastung der Diamantspitze       4     45     24     42     (70)     —       2     40     49     25     (34)     —       4     4     4     2     —     —       4     4     2     4     —     —       4     4     2     0     —       4     4     2     0     —       5     4     0     4     19       6     4     0     4     19       6     6     0     6     (6)     (9)	Härtegrad nach der No hs'schen Skala:       Breite des Härteritzes in μ bei Belastung der Diamantspitze mit 2 g 5 g 10 g 20 g 50 g 100 g 20 g 20 g 20 g 20 g 20 g 20 g	Härtegrad nach der Mohs'schen Skala:  Breite des Härteritzes in $\mu$ bei ritzes für die Länge 2 g 5 g 40 g 20 g 50 g 400 g 4 $\mu$ in $\mu^3$ bezog. au 20 g Belastu 4 4 5 24 42 (70) — 4225 2 2 10 49 25 (34) — 289 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 5 2 4 4 5 6 4 5 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	Härtegrad nach der Belastung der Diamantspitze mit die Länge Berechmohs'schen Skala:    Härtegrad nach der Belastung der Diamantspitze mit die Länge Berechmohs'schen Skala:

Die Härte wird dem Volumen des Härteritzes proportional gesetzt; aus dieser letzteren Zahl werden die Härtezahlen H nach der Proportion gefunden 1000: H = v:V; dabei ist hier die Härtezahl von Topas = 4000 genommen.

Der Verf. teilt dann noch die Ergebnisse seiner Untersuchungen an Metallen mit und er bespricht die Bezichungen der Härte zur Löslichkeit, zur chemischen Zusammensetzung, Krystallform, Dichte; darüber ist in dieser Zeitschrift schon teilweise berichtet: 4944, 49, 627.

Ref.: K. Stöckl.

49. W. Biltz und E. Marcus (in Clausthal): Über das Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagerstätten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1909, 62, 183—202).

Die systematische Untersuchung bezieht sich auf Profile durch die Kalisalzlagerstätten von Staßfurt und Vienenburg, im ersteren Fall insbesondere auf das von Rinne für Probenahmen mit Meterzahlen versehene Profil. Der Gehalt an Ammoniak ist gering, im höchsten Falle 0,77 mg auf 10 g Substanz. Das ältere Steinsalz ist frei von Ammoniak, dagegen nicht die Schnüre, welche andererseits auch reicher an Kalium sind. Der Ammoniakgehalt erreicht ein Maximum im Carnallit, wird im Hartsalz wieder Null und ist nun wieder größer in der nun folgenden Carnallitschicht, auch in dem darin enthaltenen Sylvin. Offenbar folgt der Ammoniakgehalt dem Gehalt an Carnallit; auch im Carnallit enthaltenden Salzthon findet sich Ammoniak, während jüngeres Steinsalz kaum Ammoniak aufweist. Die Vienenburger Proben ergeben dasselbe Resultat, nämlich beträchtliche Ammoniakmengen nur in den Carnallit enthaltenden Lagen und zwar mehr in den älteren und weniger in den jüngeren.

Nachweisbare Mengen von Nitrit und Nitrat fanden sich nur in den mittleren Salzthonschichten, d. h. in den einzigen Lagen, welche Versteinerungen auffinden ließen.

Ref.: B. Goßner.

50. R. C. Wallace (in Göttingen): Über die binären Systeme des Natriummetasilicates mit Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryummetasilicat; des Lithiummetasilicates mit Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryummetasilicat, und über das Dreistoffsystem Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Ebenda 63, 4—48).

Von den fraglichen Salzen erstarrt Natriummetasilicat ohne bedeutende Unterkühlung; durch ein hohes Krystallisationsvermögen ist das Lithiummetasilicat ausgezeichnet, während  $K_2SiO_3$  immer als Glas erstarrt.

Es wurde das Verhalten von gemischten Schmelzen, bestehend aus je zweien der Componenten, beim Abkühlen beobachtet, und insbesondere auf den aufzunehmenden Abkühlungscurven sich ergebende Haltepunkte, Krystallisationsintervalle und eutektische Krystallisationspunkte zu ermitteln gesucht, um daraus das gegenseitige Verhalten der beiden Bestandteile zu erschließen. Nebenher ging die mikroskopische Prüfung an Dünnschliffen.

Im System  $Na_2SiO_3$ - $CaSiO_3$  krystallisieren die Schmelzen fast durchweg bei constanten Temperaturen (Haltepunkt, ohne Intervall) zu Mischkrystallen; doch existiert eine Mischungslücke zwischen  $70-80\,^0/_0$   $CaSiO_3$ , sodaß also zwei Reihen von Mischkrystallen vorliegen.

Einfache Haltepunkte wurden auch auf den Abkühlungscurven des Systems  $Na_2SiO_3$ - $SrSiO_3$  beobachtet; nach der Deutung des Verfs. hat man es auch hier mit Mischkrystallen zu tun.  $Na_2SiO_3$  und  $BaSiO_3$  sollen zu einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen erstarren, ebenso  $Li_2SiO_3$  und  $Na_2SiO_3$ . Schmelzen von  $Na_2SiO_3$ - $MgSiO_3$  erstarren von  $20-80^{\circ}/_{0}$   $MgSiO_3$  meist glasig, obwohl die reinen Componenten selbst ein gutes Krystallisationsvermögen besitzen. Das System  $Li_2SiO_3$ - $CaSiO_3$  liefert zwei Reihen von Mischkrystallen mit einer sehr großen Lücke (eutektischer Haltepunkt bei  $979^{\circ}$ ). Deutliche Temperaturintervalle fand Verf. auf den Abkühlungscurven eines Teiles der Gemische von  $Li_2SiO_3$ - $MgSiO_3$ , bezw.  $Li_2SiO_3$ - $BaSiO_3$ . Die Deutung erfolgt wieder m Sinne zweier Reihen von Mischkrystallen mit Lücke.

Was das System  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  anlangt, so wurden im binären Untersystem  $NaAlO_2-Al_2O_3$  Korundkrystalle erhalten, ferner bei  $Al_2O_3-SiO_2$  Sillimanit. Ferner ließ sich leicht Nephelin krystallinisch erhalten, bei entsprechender Zusammensetzung der Schmelze neben Korund und Sillimanit, nicht dagegen Albit und Natronleuzit, deren entsprechende Schmelzen nur Gläser lieferten.

Bei der Darstellung im Dreiecksdiagramm  $(Na_2O-SiO_2-Al_2O_3)$  liegt bei  $SiO_2$  ein Gebiet nur glasig erstarrender Schmelzen; Gemische um  $Al_2O_3$  schmelzen erst oberhalb 1920, während die Zusammensetzungen Nephelin und Sillimanit in den Gebieten krystallinischer Erstarrung liegen. Um die Wirkung von Mineralisatoren zu prüfen, wurden Platten von Albit- und Nephelinglas in geschmolzenes  $Na_2WO_4$  gebracht; nach längerer Zeit traten an der Berührungsfläche Kryställchen auf.

51. E. Löwenstein (in Göttingen): Über Hydrate, deren Dampfspannung sich continuierlich mit der Zusammensetzung ändert (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1909, 63, 69—139).

Es gibt einerseits krystallisierte Hydrate mit constantem, bezw. sprungweise sich änderndem Dampfdruck, andererseits solche mit continuierlich bei constanter Temperatur in Abhängigkeit vom Wassergehalt sich änderndem Dampfdruck. Im Sinne der Phasenlehre besteht im ersteren Falle bei constanter Temperatur ein vollständiges Gleichgewicht (zwei Componenten und drei Phasen) zwischen zwei verschiedenen Hydratstufen und Dampf; im letzteren existiert ein unvollständiges Gleichgewicht (zwei Componenten und zwei Phasen) zwischen dem jetzt klar bleibenden Krystall und Dampf.

Von den mitgeteilten Versuchsergebnissen beschäftigen uns hier jene über die Gleichgewichte der zweiten Art, insbesondere jene über die Zeolithe und künstliche Producte mit ähnlichem Verhalten, ferner die Versuche mit Kieselsäurehydraten. Die Dampfspannung bei einer bestimmten Temperatur wurde in der Weise bestimmt, daß die Hydrate über Schwefelsäurelösungen mit verschiedener, nachher zu ermittelnder Concentration gehängt und in kürzeren oder längeren Zeitabschnitten gewogen wurden, bis zur Einstellung der Gewichtsconstanz.

Die Dampfspannung einiger natürlicher Zeolithe, abhängig vom Wasserverlust, für 250 soll folgende Tabelle erläutern (entnommen einer diagrammatischen Darstellung); die Zahlen unter den Werten für die Dampfspannung bedeuten den Wasserverlust in Gramm-Mol.

Dampfspannung in mm	19,6	13,5	4,4	1,75
Chabasit	0,2	0,3	0,5	1,0
Desmin	0,1	0,2	0,3	0,5
Heulandit	0,08	0,18	0,28	0,4

Auch wurden die natürlichen Zeolithe durch Behandeln mit Salzlösungen in künstliche Zeolithe (Kali-, Ammoniak- oder Calciumzeolithe) übergeführt; die erhaltenen Producte verhalten sich hinsichtlich der Änderung der Dampfspannung analog den natürlichen Mineralien. In allen Fällen wurde constatiert, daß die Krystalle trotz des Wasserverlustes klar blieben, selbst noch über 97% iger Schwefelsäure.

Von künstlich erhaltenen Salzen zeigen das Verhalten der Zeolithe die Oxalate von Lanthan, Erbium, Yttrium, Cerium, Thorium und Zirkonium (basisch);

bei letzterem Salz wurde auch das Klarbleiben der Krystalle beobachtet, ferner ein starkes Aufquellen der Krystalle fast um das Doppelte des Volumens, wenn sie wieder über Schwefelsäure niedrigerer Concentration Wasser aufnehmen konnten. Natriumammoniumaluminiumoxalat und das entsprechende Ferrioxalat ändern die Dampfspannung continuierlich unter Klarbleiben bei der Abgabe der beiden ersten Wassermoleküle. Strychninsulfat  $Str_2.H_2SO_4.6H_2O$  ändert seine Dampfspannung ebenfalls continuierlich und gibt über  $97^0/_0$ iger Schwefelsäure alles Wasser ab, wobei die Krystalle vollkommen durchsichtig bleiben; die noch existierenden niedrigeren Hydrate mit constantem Wassergehalt entstehen dabei nicht.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht einstellt, ist bei den Hydraten vom Verhalten der Zeolithe größer als bei den gewöhnlichen Hydraten, deren Dampfspannung sich sprungweise ändert; sie ist auch anscheinend von der Korngröße unabhängig im Gegensatz zu jenen Hydraten, welche beim Wasserverlust trübe werden. Entwässerung und Wiederwässerung sind bei Stoffen vom Verhalten der Zeolithe reversible Vorgänge; letztere vollzieht sich hierbei ebenfalls bedeutend rascher als bei den gewöhnlichen Hydraten.

Andere hier zu nennende Versuche beziehen sich auf Kieselsäurehydrate, welche durch Zersetzung verschiedener Silicate erhalten wurden. Die Dampfspannung änderte sich bei sämtlichen hydratischen Kieselsäuren mit abnehmendem Wassergehalte continuierlich; die aus verschiedenen Mineralien erhaltenen Kieselsäuren zeigten bei gleichem Wassergehalte verschiedene Dampfdrucke. Die Frage, ob wirklich chemisch verschiedene Hydrate vorliegen, muß noch offen bleiben. Aus dem continuierlichen Verlauf der Dampfspannungscurven wurde gefolgert, im Gegensatz zur Auffassung von Tschermak, daß die aus verschiedenen Mineralien erhaltenen Kieselsäuren keine Hydrate bilden, in denen das Mol.-Verhältnis  $H_2O:SiO_2$  ein ganzzahliges sei. Entwässerung und Wiederwässerung sind bei den Kieselsäurehydraten nicht vollständig reversibel.

Ref.: B. Goßner.

52. G. Tschermak (in Wien): Über die Kieselsäuren (Zeitschr. f. anorg. Chemie 4909, 63, 230-274).

Ein Teil der vorliegenden Abhandlung faßt die Ergebnisse früherer Arbeiten zusammen; eine Berichterstattung erfolgte bereits früher über deren Inhalt. Ein Teil ist den Einwänden von van Bemmelen gewidmet. Dieser bestimmte die Tension, welche ein Kieselsäurepräparat bei einem bestimmten Wassergehalt zeigt und erhielt so eine Curve mit einem Umschlagspunkt. Die mit Kieselsäure aus Wasserglas erhaltene Tensionscurve besitzt jedoch einen variablen Umschlagspunkt, wie die Säure eine unbestimmte Mischung darstellt. Auch der Knickpunkt (Änderung der Entwässerungsgeschwindigkeit) auf der Curve von Tschermak, welche die Entwässerungsgeschwindigkeit darstellt, ist in diesem Falle variabel. Außerdem ist der Umschlagspunkt nicht bloß von der Tension abhängig und ist auch mit dem Knickpunkt nicht identisch. Als Stütze hierfür gelten Beobachtungen nach den beiden Methoden, angestellt an der aus SiCla erhaltenen Kieselsäure. Obgleich der Knickpunkt in seiner Schärfe und Bestimmbarkeit verschiedentlich beeinflußt sein kann, insbesondere durch die angewandte absolute Menge, durch die Darstellungsweise oder das Alter, so ist Verf. doch der Meinung, daß die Lage des Knickpunktes eine ganz bestimmte, für jede Kieselsäure charakteristische Zahl sei. Die verschiedenen, aus natürlichen Silicaten erhaltenen Kieselsäuren zeigen beim Knickpunkte einen Wasser-

gehalt, der auf ein bestimmtes Hydrat hinweist. Eine teilweise Wiederwässerung selbst der schwach geglühten Säuren ist möglich. Wärmeentwickelung tritt besonders auf bei Wiederwässern der über Schwefelsäure getrockneten Präparate.

Von den verschiedenen Anschauungen über Kieselsäuregel ist jene von Le Chatelier zu verwerfen, wonach das Gel aus  $SiO_2$  bestehe. Eine vollständige Erklärung bietet nach dem Verf. jene Hypothese, wonach gleichzeitig eine Hydratbildung und eine Absorptionsverbindung stattfindet. Die Annahme labiler Hydrate allein erklärt wohl das Auftreten eines Knickpunktes, aber nicht die Variabilität; die Absorptionshypothese allein jedoch erklärt nicht die Knickpunkte.

Auch das Aluminium wäre in verschiedener Weise zu berücksichtigen. Im Grossular wurde beispielsweise die Säure  $Si_3 O_8 H_4$  bei den Entwässerungsversuchen erhalten und das Mineral wäre als Verbindung von Calciumaluminat mit Calciumsilicat zu betrachten:

$$OAlOCaO > Si_3O_4 < O > Ca.$$

Die Bezeichnung wäre Aluminatsilicat im Gegensatz zu Aluminiumsilicat (Aluminium als dreiwertiges Metall) oder Alumosilicat, von einer Aluminiumsiliciumsäure sich ableitend, etwa wie der Anorthit:

$$OSi < \stackrel{O}{\bigcirc} > AlOCaOAl < \stackrel{O}{\bigcirc} > SiO.$$

Ref.: B. Goßner.

53. O. Hauser (in Charlottenburg): Über die Keilhauit-Zirkelitgruppe und ein neues dieser augehöriges Mineral (Zeitschr. f. anorg. Chemie 4909, 63, 340-343).

Das neue Mineral, Uhligit genannt, ergab bei der Analyse 48,25  $TiO_2$ , 21,95  $ZrO_2$ , 10,50  $Al_2O_3$ , 19,00 CaO und in Spuren  $Nb_2O_5$  und  $Fc_2O_3$  und wird als isomorphes Gemenge der drei Moleküle  $Ti_2O_5Ca$ ,  $Zr_2O_5Ca$  und  $TiO_5Al_2$  ( $TiCa=Al_2$ ) aufgefaßt; die einfachere Formel, verglichen mit Keilhauit und Zirkelit, ist:

Das Mineral stammt aus einem Nephelingestein vom Ufer des Magadsees, Ostafrika. Die schwarzglänzenden Krystalle zeigen herrschend das Oktaëder {111}, untergeordnet {100}; an den Kanten braun durchscheinend; Spaltbarkeit nach {400} unvollkommen; dreifache Streifung auf den Flächen {111} parallel den Oktaëderkanten; häufig Zwillinge nach {111}; Härte 5—6.

Ref.: B. Goßner.

# 2/10

# XX. Beitrag zur Kenntnis der Turmalingruppe.

Von

#### W. T. Schaller in Washington.

(Mit 4 Textfiguren.)

Inhaltsübersicht.	Seite
Einleitung	321
Beschreibung der einzelnen untersuchten Turmaline	323
4. Blaßrote Krystalle von Elba	323
2. Rote Krystalle von Mesa Grande, Californien	
	325
3. Blaßgrüne Krystalle von Mesa Grande, Californien	326
4. Grüne Krystalle von Haddam Neck, Connecticut	328
5. Blaue Krystalle von Pala, Californien	329
6. Schwarze Krystalle von Ramona, Californien	329
7. Schwarze Krystalle von Lost Valley, Californien	331
Die früher beschriebenen Krystalle von anderem Vorkommen	332
Die allgemeine chemische Formel von Turmalin	332
Beziehung zwischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung	340
Allgemeine Erörterung	340
Specifisches Gewicht	344
c-Axe	341
Optische Eigenschaften	342
Zusammensetzung	349

#### Einleitung.

Das Problem der chemischen Zusammensetzung des Turmalins kann man nur dadurch lösen, daß man die verschiedenen Eigenschaften zur chemischen Zusammensetzung in Beziehung setzt. Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß, von einer Ausnahme abgesehen, das Problem nur von der chemischen Seite aus betrachtet wurde; die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften traten in den Hintergrund. Als Riggs¹) 4888 seine Analysen von Turmalin veröffentlichte, wurden gleichzeitig von verschiedenen anderen Autoren²) Deutungen dieser Analysen versucht. Eine Lösung des Problems der chemischen Zusammensetzung wurde versucht, nicht durch eine Betrachtung der physikalischen Eigenschaften des Minerals Turmalin, sondern auf Grund mathematischer Berechnungen der von Riggs erhaltenen Analysenzahlen. Es ist überflüssig, darauf hinzuweisen, daß eine solche Interpretation eine umfangreiche Controverse zur Folge hatte, da man fast jede Formel aus den Analysen ableiten konnte; umgekehrt gab es Einzelresultate, welche zu den theoretischen Berechnungen stimmten.

Ferner haben Penfield und Foote<sup>3</sup>) Turmalin analysiert. Als allgemeine Formel ergab sich:  $H_9Al_3(B_*OH)_2Si_4O_{19}$ ;

alle Varietäten von Turmalin konnten auf diese Formel bezogen werden:

Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. LI.

CARTE GEOLOGIQU DETAILLÉE

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 15, 436.

<sup>2)</sup> Clarke, Tschermak u. A.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 31, 321.

Kurz darauf brachte Wülfing¹) eine lange krystallographische und physikalische Beschreibung des Minerals; er ermittelte auch einige Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Varietäten. Es ergab sich schließlich die Tatsache, daß die Eigenschaften der verschiedenen Turmaline nicht constant sind, sondern etwas variieren. Auf Grundlage der Resultate, welche Penfield und Foote in chemischer Hinsicht beibrachten, und auf Grund der Resultate, welche Wülfing in physikalischer Hinsicht mitteilte, wollen wir weiter versuchen, in die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften einzudringen.

Eine solche Untersuchung würde man natürlich am besten an synthetischem Material vornehmen. Dann könnte man die einzelnen Componenten und alle gewünschten Mischungen darstellen, deren chemische Zusammensetzung synthetisch bekannt ist und leicht analytisch nachgerechnet werden kann. In unserem Falle liegen aber nur natürliche Krystalle vor; wir sind also in der Methode eingeschränkt. Verschiedene Factoren, wie der Mangel an Krystallen, die genaue Messungen liefern, Verunreinigungen (bekannter oder unbekannter Art), der Mangel an reichlichem Material, welches für eine vollständige Untersuchung aller Eigenschaften nötig ist, – all dieses erschwert das Problem, welches die Turmalingruppe bildet, ganz bedeutend. Um die Beziehungen einwandfrei zu erhalten, sollte man alle Bestimmungen an derselben Probe machen; dann allein ist ein directer Vergleich der Eigenschaften überzeugend. Bei der Turmalingruppe ist dies nicht möglich. Man muß sich also wenigstens auf annähernd identisches Material beschränken.

Die besonderen Fragen, welche wir im folgenden behandeln, sind dreierlei:

- 1) es soll die von Penfield und Foote vorgeschlagene Formel an neuen Analysen geprüft werden;
- 2) es soll zu ermitteln versucht werden, ob bestimmte Formeln für das Mineral aufgestellt werden können;
- 3) es soll eine Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften des Turmalins ermittelt werden.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, daß die analysierten Proben sorgfältig ausgewählt wurden; von der Reinheit überzeugten wir uns, soweit dies nur möglich war. Gewöhnlich wurde das specifische Gewicht der analysierten Proben mit Thoulet'scher Lösung bestimmt, unter Angabe eines oberen und unteren Grenzwertes; nur beim schwarzen Turmalin von Ramona benutzten wir die Methode der directen Wägung.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 36, 538.

Auf das Turmalinproblem kam ich aus Anlaß einer Untersuchung »über die edlen Turmaline im südlichen Californien«. Die Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der U.S.A. Geological Survey begonnen und im Mineralogischen Institut der Universität München beendet. Zu Dank bin ich verpflichtet den Herren Prof. F. W. Clarke, W. F. Hillebrand und Prof. P. v. Groth.

Bei allen mitgeteilten Analysen ist die Oxydationsstufe von Titan, Eisen und Mangan willkürlich angegeben; bei der Berechnung der Verhältnisse ist darauf Bezug genommen.

Das Titan fassen wir als  $Ti_2O_3$  auf, isomorph mit  $Al_2O_3$ . Die Gründe hierfür haben bereits Penfield und Foote erörtert. Das Eisen nehmen wir als FeO, da der kleine Gehalt an Sesquioxyd wahrscheinlich secundärer Natur ist, zum Beispiel beim Pulverisieren. Vergl. hierüber diese Zeitschr. 48, 5. Das Mangan ist angegeben als MnO; in den roten Turmalinen, deren Gehalt daran übrigens gering ist, liegt vielleicht  $Mn_2O_3$  vor, isomorph mit  $Al_2O_3$ .

#### Beschreibung der einzelnen untersuchten Turmaline.

#### 1. Blaßrote Krystalle von Elba.

Eine kleine Quantität blaßroter Turmalinkrystalle bezog ich von der Foote-Mineral-Co. Sie schreibt darüber: Wir bezogen das ganze Material von Prof. Bombicci, welcher es vor einigen Jahren auf Elba sammelte. Stellenweise sind die Krystalle fast farblos oder es erscheint eine blaßgrüne oder blaßblaue Färbung. Die blaßroten Turmaline von Elba untersuchten wir aus Anlaß einer Arbeit über ähnliche Turmaline von Californien; die ältere Analyse von Rammelsberg schien anzudeuten, daß die Turmaline von Elba nur ganz wenig FeO, MnO, CaO und MgO enthielten, und daß darum hier eine der einfachsten Componenten der Turmalinreihe vorliege.

'Für die Messung eigneten sich die Krystallflächen nicht sehr gut; sie waren matt und uneben. An zwei Krystallen erhielt ich ziemlich gute Reflexe mit folgenden Werten:

Die Messungen, welche D'Achiardi von ähnlichen Krystallen erhielt, schwanken, wie Wülfing feststellte, derart, daß sie für unsere Zwecke zu ungenau sind.

Die Dichte des analysierten Materials betrug 3,043—3,050, im Mittel 3,05. Rammelsberg teilt den etwas kleineren Wert 3,022 mit.

Die Brechungsindices bestimmte ich an zwei Krystallen für Na-Licht mit folgendem Ergebnis:

		ω	€	$\omega - \varepsilon$
Krystall	Nr. 4	1,652	1,630	0,022
Krystall	Nr. 2	1,650	4,630	0,020
	Mittel:	1,651	1,630	0,021

Ähnliche Werte erhielten auch andere Autoren an Krystallen von Elba.

			(1)	ε	ω ε
Viola1)	gelbe	Krystalle	1,6494	1,6239	0,0255
»	farblose	»	4,6425	1,6215	0,0210
»	grüne	»	1,6503	1,6254	0,0249
Zimányi2)	farhlose	»	1,6386	1,6202	0,0184
D'Achiardi3)	»	»	1,641-1,644	1,622 - 1,623	0,019-0,021
D'Achiardi4)	»	»	1,642	1,622	0,020

Wie wir später sehen werden, sind diese besonderen Turmalinkrystalle von Elba in ihren Eigenschaften etwas verschieden von anderen, äußerlich ganz ähnlichen Krystallen.

Die chemische Untersuchung führte zu folgender Tabelle. Diese enthält an erster Stelle ein Verhältnis auf Grundlage des Wasserstoff-Äquivalentes von Penfield und Foote. Dann kommen die gewöhnlichen Molekularverhältnisse. Die Analyse zeigt einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Thonerde; Rammelsberg fand jedoch an ähnlichem Material ganz das Gleiche (44,05%).

	Analyse:	Wasserst	off-Äquiva	lente:	Molekularverhältnisse
$SiO_2$	37,89	break()	0,632	4,00	12,00
$B_2O_3$	10,28		0,147	0,93	2,79
$Al_2O_3$	43,85	2,580			0 70
$Ti_2O_3$	0,04	0,002			8,76
FeO	0,44	0,003			
MnO	0,44	0,003			İ
CaO	0,07	0,003			
MgO	—	}	3,172	20,08	4,86
$K_2O$	despenses				
$Na_2O$	2,43	0,079			
$Li_2O$	1,66	0,444			
$H_2O$	3,47	0,386			0.50
F	0,40	0,005	•		3,72
	100,04				
-	- 0,04				
	99,97				

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 32, 557.

<sup>2)</sup> Ebenda 22, 333.

<sup>3)</sup> Ebenda 26, 243.

<sup>4)</sup> Ebenda 30, 201.

Um abzukürzen, bezeichnen wir im folgenden die einzelnen Turmaline der Reihe nach mit Nr. 1, 2, 3 usw.

#### 2. Rote Krystalle von Mesa Grande, Californien.

Die roten, durchsichtigen Krystalle aus der Himalaya-Grube, Mesa Grande, San Diego Co., habe ich selbst gesammelt; sie erscheinen als vorzügliches Material für die Untersuchung. Zwei Krystalle mit lebhaft glänzenden Endflächen wurden gemessen; für die c-Axe ergaben sich daraus folgende Werte:

Krystall Nr. 4 sechs Flächen 
$$\{24\,\overline{3}4\}\dots$$
  $c=0,4475$  \*\* \*\* \*\* \*\* \*\* \*\* \*\*  $c=0,4483$  \*\* Mittel  $=0,4479$ 

Die Dichte des analysierten Materials war 3,033—3,039, Mittel 3,04. Einige ergänzende Bestimmungen an ähnlichem Material ergaben folgendes: ein roter Krystall 3,038; rote Krystalle von Oak Grove, San Diego County, 3,033; roter Krystall von Pala 3,024.

Die Werte für die Lichtbrechung sind folgende:

			ω	8	$\omega - \varepsilon$
Krystall	Nr. 4		1,648	1,628	0,020
»	» 2	1	1,646	1,628	0,018
>>	» 3		1,645	1,628	0,017
<b>»</b>	» 4		1,647	1,629	0,018
»	» £		1,648	1,628	0,020
	Mitte	l ==	1,647	1,628	0,049

Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

	Analyse:	Wassers	stoff-Äquiva	lente: N	Molekularverhältnisse
$SiO_2$	37,57	<b>S</b> ALAMANON	0,623	4,00	12,00
$B_{2}O_{3}$	10,65	Mariana	0,152	0,97	2,94
$Al_2O_3$	42,48	2,478			7,95
$Ti_2O_3$	Spur	-			
FeO	0,19	0,006			)
MnO	0,24	0,006			
CaO	1,20	0,042			
MgO	<u>·</u>	- }	3,422	20,05	2,40
$K_2O$					
$Na_2O$	2,05	0,066			
$Li_2O$	1,92	0,128			j
$H_2O$	3,38	0,376			3,81
F	0,39	0,020			3,01
	99,77				
	- 0,17				
	99,60				

Ähnliche rote Krystalle von der Stewart-Grube, Pala, zeigen alle Stufen einer Umwandlung in eine thonige rote Masse, verwandt mit jener Substanz, welche man »Halloysit« nennt. Ein Teil des Materials behält seine Krystallform und die Streifung, ist jedoch so weich, daß man es leicht mit dem Messer schneiden kann. In jenen Teilen des Pegmatitganges, wo Bewegungen in der Gesteinsmasse stattgefunden haben - wahrscheinlich hervorgerufen durch die Volumenänderung bei der Umwandlung von Feldspat in Kaolin -- wurde der umgewandelte rote Turmalin zerdrückt; es erfolgte eine Neuanordnung, sodaß er jetzt eine rote thonige Masse darstellt, in welcher von der ursprünglichen Structur nichts mehr zu erkennen ist. Dieses Material zerfällt in kaltem Wasser in Stücke, während die weichen Pseudomorphosen nicht zerfallen, selbst dann nicht, wenn man einige Stunden kocht. Im übrigen lassen sich die weichen Krystalle leicht zu Pulver zerreiben. Der Wassergehalt der weichen Krystalle beträgt 14,18%; danach liegt also wohl ein Gemenge vor von 70 % Halloysit und 30 % unverändertem Turmalin, der in kleinsten Teilchen in der ganzen Masse zerstreut ist.

Die Analyse des thonigen Materials ohne Krystallform ergab folgendes:

$SiO_2$	43,62
$Al_2O_3$	35,55
$Fe_2O_3$	0,24
MnO	0,26
CaO	1,02
MgO	0,19
$Li_2O$	0,23
$Na_2O$	0,49
$K_2O$	0,03
$H_2O$ (unter 1100)	6,63
$H_2O$ (über 1100)	12,25
	100,18

Dies würde auf die Formel  $H_4Al_2Si_2O_9 + H_2O$  stimmen; aber es bleibt wohl zweifelhaft, ob eine bestimmte Verbindung vorliegt.

### 3. Blaßgrüne Krystalle von Mesa Grande, Californien.

Die blaßgrünen Krystalle fand ich in Begleitung des eben beschriebenen roten Turmalins. Zur krystallographischen Untersuchung war das Material kaum geeignet. Ich konnte nur an einigen Krystallen ermitteln:

$$c: r = 27022'$$
  $c = 0,4483$   
 $c: r' = 2726$   $c = 0,4495$   
Mittel.  $c = 0,4489$ .

Dieser Wert wird etwas gestützt durch die Messung von blaßgrünen Krystallen aus der Stewart-Grube, die ihrerseits wieder nicht mehr ausreichten für eine chemische Analyse. Die übrigen Eigenschaften der Krystalle beider Vorkommen stimmen nahe überein. Darum dürfte auch der Wert der e-Axe für die Krystalle von Mesa Grande große Wahrscheinlichkeit besitzen.

Die Krystalle von Pala sind klein und glänzend. Abgesehen von der Prismenzone sind die Hauptformen:  $\{07\overline{7}2\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$  und  $\{02\overline{2}4\}$ . Die Rhomboëder gaben ausgezeichnete Reflexe. Unter Einbeziehung des Complement-Winkels zur Prismenzone ergaben sich für die c-Axe folgende Werte:

c-Axe, blaßgrüne Krystalle, Stewart-Grube.

Krystall Nr.:	Zahl der Messungen:	Grenzen:	c-Axe:
4	9	0,4473-0,4500	0,4485
2	9	0,44820,4499	0,4492
3	5	0,4492-0,4513	0,4501
4	9	0,4485 - 0,4512	0,4495
5	6	0,4479— $0,4502$	0,4488
6	9	0,4486 - 0,4524	0,4495
7	. 7	0,4473 - 0,4507	0,4489
8	3	0,45050,4507	0,4506
9	6	0,4487 - 0,4505	0,4495
10	8	0,44820,4502	0,4492
		Mittel =	0,4493

Wie gut die Messungen miteinander stimmen, wenn ein Krystall gute Reflexe liefert, kann man ersehen aus den folgenden Messungen an Krystall Nr. 4 von Pala:

$$(0001): (07\overline{7}2) = \begin{cases} 61^{0}11' & 0,4498 \\ 64 & 08 & 0,4488 \\ 61 & 07 & 0,4485 \end{cases}$$

$$(0001): (02\overline{2}1) = \begin{cases} 46 & 07 & 0,4502 \\ 46 & 02 & 0,4489 \\ 46 & 02 & 0,4489 \end{cases}$$

$$(0001): (10\overline{1}0) = \begin{cases} 27 & 31 & 0,4512 \\ 27 & 26 & 0,4495 \\ 27 & 26 & 0,4495 \end{cases}$$

$$\text{Mittel} = 0,4495$$

Der Mittelwert für die c-Axe der Krystalle von Pala stimmt so nahe überein mit dem Wert der Krystalle von Mesa Grande, 0,4493, bezw. 0,4489, daß wir auch letzteren als hinreichend gesichert betrachten müssen. Ebenso sind die beiden Krystalle einander in Dichte und Lichtbrechung sehr ähnlich. Für die analysierten Krystalle von Mesa Grande ergab sich 3,040—3,046, Mittel: 3,04. Der Wert für die Krystalle von Pala ist 3,053.

Die folgende Tabelle enthält die Brechungsindices:

			(1)	8	ω ε
Mesa	Gra	inde	1,646	1,628	0,018
Pala	Nr.	4	1,646	1,628	0,018
>>	>>	2	1,646	1,627	0,019
>>	>>	3	1,647	4,628	0,019

Eine Analyse ausgewählter Krystallbruchstücke von Mesa Grande ergab:

	Analyse:	Wassers	toff-Äquivale	ente: Mo	lekularverhältnisse:
$SiO_2$	36,72		0,609	4,00	12,00
$B_{2}O_{3}$	10,60	_	0,151	0,99	2,97
$Al_2O_3$	41,27	2,423		)	7,98
$Ti_2O_3$	0,06	0,003		J	1,50
FeO	1,43	0,032		1	
MnO	1,48	0,042		}	
CaO	0,87	0,028			
MgO		- }	3,402	20,37	2,85
$K_2O$					
$Na_2O$	2,23	0,072			
$Li_2O$	1,76	0,446		J	
$H_2O$	$3,\!33$	0,370		1	3,81
F'	0,31	0,046		J	3,01
	99,76				
	- 0,13				
	99,63				

#### 4. Grüne Krystalle von Haddam Neck, Connecticut.

Diese Krystalle haben bereits Penfield und Foote<sup>1</sup>) untersucht. Ersterer hat sie uns kurz vor seinem Tode übersandt, und zwar gerade jenen Teil, von welchem sein Analysenmaterial stammte. Leider fanden wir keine für eine krystallographische Untersuchung geeigneten Krystalle. Die Dichte des analysierten Materials ist 3,089, also kurz 3,09. Die Lichtbrechung bestimmten wir an zwei Krystallen, einem hellgrünen und einem tiefgrünen.

	ω	3	w e
hellgrün	1,649	1,630	0,019
tiefgrün	1,652	1,634	0,021
Mittel:	1,651	1,631	0,020

Der Analyse von Penfield und Foote entnehmen wir folgende Verhältniszahlen:

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 31, 321.

$SiO_2$	12,00
$B_2O_3$	3,06
$Al_2O_3$	7,56
RO	3,39
$H_2O$	3,93

#### 5. Blaue Krystalle von Pala, Californien.

Einige winzige blaue Krystalle konnte ich in der Pala-Chief-Grube sammeln; sie ergaben im allgemeinen gute Reflexe an allen Flächen des Grundrhomboëders. Winkel und Complementwinkel konnte ich an 42 Krystallen 24 mal messen. Der Mittelwert ist  $c:r=27^{\circ}27',\ c=0,4499.$  Grenzwerte:  $27^{\circ}19'-27^{\circ}38',\ c=0,4473-0,4534.$ 

Die Dichte ist 3,410-3,414, Mittel: 3,41. Ein Krystall lieferte folgende Brechungsindices:

$$\omega = 1,650$$
  $\varepsilon = 1,630$   $\omega - \varepsilon = 0,020$ .

Für die Analyse reichte das Material leider nicht aus. Deswegen nehmen wir Bezug auf eine solche von Scharizer<sup>1</sup>) an ähnlichem Material. Die Dichte dieses blauschwarzen Turmalins wird zu 3,403 angegeben, was den Krystallen von Pala sich nähert.

Folgende Tabelle enthält die Analyse von Scharizer:

$SiO_2$	36,38	12,00
	*	
$B_2O_3$	(8,12)	2,34
$Al_2O_3$	39,77	7,71
FeO	4,47	
MnO	2,83	
$Na_2O$	1,93	3,72
$K_2O$	0,93	
$Li_2O$	1,54	
$H_2O$	4,29	4,71
$SnO_2$	0,04	_
	100,00	

Der Gehalt an Bor ist etwas niedrig, der Wassergehalt wahrscheinlich zu hoch. Das Verhältnis des Wasserstoff-Äquivalentes zu Kieselsäure, nach Penfield und Foote, ist 24,0:4 anstatt 20,0:4. Der hohe Wert ist wahrscheinlich verursacht durch den hohen Wert für Wasser.

#### 6. Schwarze Krystalle von Ramona, Californien.

In der Surprise-Grube bei Ramona, San Diego Co., findet man große, schwarze Turmalinkrystalle auf Pegmatitgängen. Man kann hier drei Phasen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 15, 344.

des Turmalins unterscheiden; das Mineral ist einerseits fast ganz in dichten, schuppigen Muscovit umgewandelt; bei einem Teil erscheint unveränderter schwarzer Turmalin, bedeckt mit prismatischen Krystallen von Muscovit, welche offenbar keine Beziehung zu dem Turmalin hinsichtlich ihrer Entstehung zeigen; bei einer dritten Art liegen glänzend schwarze Krystalle vor, gewöhnlich mit Endflächen und ohne ein anhaftendes Mineral. Für die Messung konnten wir zwei Krystalle isolieren, aber auf dem Goniometer gab jede Rhomboëderfläche, obwohl ganz glatt, zwei deutliche Reflexe, fast um einen Grad voneinander abweichend. Eine Reihe von Werten lieferte eine c-Axe, entsprechend dem Wert für die Krystalle von Elba. Der zweite Wert war ungewöhnlich hoch, nämlich 0,4647. Vorläufig müssen wir das Mittel der beiden Werte als den wahren Wert für die c-Axe gelten lassen. Die Messungen sind folgende:

	1.	2.	Mittel:
ſ	$c:r = 27^{\circ}03'$	28015'	27039'
Krystall Nr. 4	$e:r'=26\ 52$	28 05	27 29
	$e:r''=26\ 59$	28 43	27 36
ĺ	$c:r = 27 \ 10$	28 17	27 44
Krystall Nr. 2	c: r' = 27 17	28 14	27 46
	c: r'' = 26 58	28 14	27 36
		Mittel:	27038'

Aus dem mittleren Winkelwert c:r berechnet sich c=0,4534. Die Dichte des einen der beiden Krystalle ist 3,224. Den zweiten Krystall zerbrachen wir in zwei Stücke. Das Ende mit Endflächen (Dichte 3,225) wurde aufgehoben, der Rest des Krystalls (Dichte 3,222) diente zur Analyse. Der mittlere Wert der Dichte ist also 3,22.

Die Lichtbrechung konnten wir für das Material von Ramona nicht bestimmen. Wir nehmen hierfür das Mittel aus den verschiedenen Bestimmungen von Wülfing an schwarzen Turmalinen mit ähnlich hoher Dichte.

	Spec. Gewicht:	ω	3	$\omega - \varepsilon$
Alabaschka	3,195-3,222	1,6624	1,6325	0,0299
Auburn D	3,208-3,214	1,6664	1,6368	0,0296
Haddam	3,220-3,221	1,6689	1,6378	0,0344
Andreasberg	3,240	1,6763	1,6428	0,0335
	Mittel:	1,669	1,638	0,034

Die Mittelwerte beziehen sich auf den schwarzen Turmalin von Ramona. Es ist jedoch zu bemerken, daß dessen chemische Zusammensetzung etwas schwankt; es liegt also eigentlich nicht genau die gleiche Varietät zugrunde.

Die	Ergebnisse	der	chemischen	Analyse	sind	folgende:
-----	------------	-----	------------	---------	------	-----------

	Analyse:	Wasser	stoff-Äquiva	lente: Mol	ekularverhältnsise:
$SiO_2$	35,24		0,584	4,00	12,00
$B_2O_3$	40,43	eurinem.	0,149	1,02	3,06
$Al_2O_3$	36,07	2,118	·	)	<b>*</b> / <b>Q</b> O
$Ti_2O_3$	0,23	0,010		}	7,29
FeO	44,44 -	0,308		í	
MnO	0,98	0,028			
CaO	0,25	0,008			
MgO	0,19	0,009	2,933	20,09	4,29
$K_2O$	_				
$Na_2O$	1,92	0,062		-	
$Li_2O$	Spur				
$H_2O$	3,54	0,390			4,02
F	m-ru-u-mi	]			
	99,90				

#### 7. Schwarze Krystalle von Lost Valley, Californien.

Diese Krystalle erhielt ich von Herrn Bert. Simmons. Dieser fand sie in losen Krystallen im Boden, herrührend vom zersetzten Granit, im Lost Valley, San Diego Co. Es sind glänzende schwarze Nadeln; trotz der Undurchsichtigkeit erscheinen sie ganz rein. Für die Messung geeignete Krystalle waren nicht darunter.

Die Dichte ist 3,154-3,157, Mittel: 3,16.

Die analytischen Ergebnisse sind:

	Analyse:	Wassers	stoff-Äquiva	lente:	Molekularverhältnisse:
$SiO_2$	35,96		0,596	4,00	42,00
$B_2O_3$	10,61	_	0,151	-1,01	3,03
$Al_2O_3$	33,28	1,954			6,63
$Ti_2O_3$	0,36	0,005			0,00
FeO	11,04	0,307			ĺ
MnO	0,13	0,004			
CaO	0,42	0,015			
MgO	3,48	0,174	2,897	19,44	5,73
$K_2O$		_			
$Na_2O$	2,16	0,070			
$H_2O$	3,34	0,368			)
F'					3,72
	100,75				

# Die früher beschriebenen Krystalle von anderem Vorkommen.

Die weiterhin beschriebenen Turmaline wurden auch von anderer Seite schon beschrieben; die Untersuchungsergebnisse zusammen sollen, soweit sie in Betracht kommen, sich gegenseitig ergänzen. Die wichtigsten Eigenschaften für die verschiedenen Vorkommen sind in folgender Tabelle nach Wülfing zusammengestellt.

Turmalin Nr.:	Fundort:	c-Axe:	Spec. Gewicht:	ω	ε	$\omega - \varepsilon$
. 8	de Kalb	0,4513	3,05	1,633	4,644	0,019
9	Pierrepont	0,4521	3,12	1,658	1,633	0,024
40	Hamburg	0,4511	3,07	1,638	1,618	0,020
4.4	Brazil D		3,20	1,662	4,633	0,029
42	Haddam		3,22	1,669	4,638	0,031
43	Monroe 1)	_				
14	Orford 1)	_	_			
45	Alabaschka		3,22	1,662	4,632	0,030
46	Auburn D		3,21	1,666	4,637	0,029

Die Molekularverhältnisse wurden für die obigen neun Turmaline neu berechnet mit folgendem Ergebnis:

Nr.	Fundort:	Analytiker:	$SiO_2$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$RO(+R_2O)$	$H_2O$
8	de Kalb	Penfield-Foote	12,00	3,03	5,70	9,00	3,72
9	Pierrepont	Riggs	12,00	2,94	5,08	9,75	3,93
10	Hamburg	»	12,00	3,06	5,82	9,90	3,96
4.4	Brazil D	»	12,00	2,88	6,69	6,18	4,08
12	Haddam	»	12,00	2,94	6,36	6,90	4,17
13	Monroe	»	12,00	2,73	6,27	6,96	4,20
14	Orford	»	12,00	2,85	6,36	7,05	4,14
15	Alabaschka	Jannasch-Kalb	12,00	2,67	6,75	5,73	4,05
16	Auburn D	Riggs	12,00	2,85	6,87	5,43	4,17

# Die allgemeine chemische Formel der Turmaline.

Vor Aufstellung einer chemischen Formel wollen wir jene von Penfield und Foote auf Grund unserer neuen Analysen prüfen. Aus den Werten für das Wasserstoffverhältnis berechnet sich folgende Tabelle:

<sup>4)</sup> Die beiden Turmaline von Monroe und Orford sind in ihren physikalischen Eigenschaften nicht bekannt. Nach den analytischen Ergebnissen füllen sie offenbar neben Nr. 12 einen offenen Platz im Diagramm (Fig. 4) aus. Wider Erwarten kamen diese drei fast an dieselbe Stelle.

Nr.	Fundort:	$Si_2O$	$B_2O_3$	Total Wass	serstoff-Äquivalent:
4	Elba, rot	4,00	0,93		20,08
2	Mesa Grande, rot	4,00	0,97		20,05
3	Mesa Grande, grün	4,00	0,99		20,37
6	Ramona, schwarz	4,00	1,02		20,09
7	Lost Valley, schwarz	4,00	4,01		19,44
				Mittel:	20,04

Die allgemeine Formel  $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ , welche Penfield und Foote aufgestellt haben, wird also bekräftigt und endgültig festgestellt. Das Verhältnis 4:4 für  $SiO_2:B_2O_3$  wird in gleicher Weise bestätigt durch die Analysen der Turmaline von Californien und jener von Elba; der sich ergebende Mittelwert ist 4,00:0,98.

Nun erörtern wir die Frage nach dem Gehalt an Wasser, bezw. Wasser + Fluor. Die Verhältnisse Kieselsäure: Wasser + Fluor für die 16 Analysen sind folgende:

Nr. Turmalin:	Analytiker: Schaller	SiO <sub>2</sub> 12,00 12,00	$H_2O(+\frac{1}{2}F)$ 3,72 3,84	Differenz von 4
3	Penfield-Foote	12,00 12,00	3,81 3,93	-0,19 $-0,07$
5	Scharizer	12,00	4,71	+ 0,71
6 7	Schaller	12,00 12,00	4,02 $3,72$	$+0,02 \\ -0,28$
8	Penfield-Foote	12,00	3,72	- 0,28
9	Riggs	12,00 12,00	3,93 $3,96$	-0.07 $-0.04$
11	. »	12,00	4,08	+ 0,08
12	»	12,00	4,17	+ 0,17
13 14	» »	12,00 12,00	4,20 4,14	+0,20 $+0,14$
15	Jannasch-Kalb	12,00	4,05	+ 0,05
16	Riggs	12,00	4,17	+ 0,17

Wir wollen von Analyse Nr. 5 (mit der Ziffer 4,74) absehen, deren Wert ohne Zweifel zu hoch ist. Dann ergibt sich ein Mittelwert von 3,96, also sehr nahe 4. Bei manchen Analysen jedoch ist der Wassergehalt bedeutend kleiner als hier, obwohl die Bestimmungen sehr sorgfältig und genau gemacht wurden, z. B. Nr. 8 nach Penfield-Foote. Es scheint darum besser, vorerst anzunehmen, daß in jedem Turmalin auf zwölf Teile Kieselsäure nur drei Teile Wasser treffen und den Rest des Wassers zu

den anderen Basen zu stellen. Es kann sich in Zukunft ergeben, daß vier Teile Wasser immer vorhanden sind; aber für uns ist es gegenwärtig keine sehr wichtige Frage.

Ferner vorerst noch einige Worte über »feste Lösungen«. Die Bedingungen für die Bildung des Turmalins sind jedenfalls äußerst günstig für die Entstehung complexer Verbindungen. Die Turmaline auf Pegmatitgängen sind jene Mineralien, welche sich zuerst bilden; im Magma findet sich die größte Zahl der chemischen Elemente, welche den wachsenden Krystallen zur Verfügung steht. Die Möglichkeit, Elemente, welche in ihrer Art oder Menge nicht dem reinen Mineral zukommen, als feste Lösung einzuschließen, ist ebenfalls sehr groß. Der große Wechsel in der Färbung ist in erster Linie ein Hinweis auf die große Leichtigkeit, mit welcher beim Wachsen der Krystall seine Zusammensetzung ändern kann. Ein homogen gefärbter Krystall kann in Wirklichkeit sehr unhomogen sein, ohne das man für eine Verschiedenheit eine Andeutung hätte. Wenn ein Turmalin bei metamorphen Processen entsteht, dann ist in gleicher Weise die Zahl der vorhandenen Elemente sehr groß; die Möglichkeit für die Entstehung einer complicierten Verbindung ist ebenfalls sehr groß.

Manche Elemente finden sich nur in einzelnen Varietäten des Turmalins und nur in geringer Menge. Für diese Elemente kann man in erster Linie den Begriff der festen Lösung heranziehen. Es sind dies Lithiumoxyd  $Li_2O$ , Kalk CaO, Kaliumoxyd  $K_2O$  und Natriumoxyd  $Na_2O$ . Das letztere findet man zwar in jedem Turmalin, aber in ganz wechselnder Menge.

Es erscheint am natürlichsten, diese Basen in der Form ihrer beständigsten Salze »gelöst« anzunehmen. Mit Rücksicht auf die Bildungsbedingungen sind die Verbindungen, welche als feste Lösungen für diese Elemente in Frage kommen, die folgenden:

 für Lithium: Spodumen
  $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ ,

 » Kalk: Granat
  $3CaO.Al_2O_3.3SiO_2$ ,

 » Natron: Albit
  $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ .

Unter der Annahme solcher festen Lösungen wollen wir den grünen Turmalin von Connecticut (Penfield und Foote) erörtern. Die auf S. 335 oben stehende Tabelle enthält die dazu nötigen Verhältniszahlen.

Die sich ergebenden Ziffern sprechen von selbst für die Unmöglichkeit unserer Annahme. Der Rest (d. i. der reine Turmalin) liefert eine Verbindung, welche nur etwas mehr  $SiO_2$  molekular enthält als  $B_2O_3$ ; das Verhältnis 4:4 wird jedoch allgemein angenommen. Eine andere Annahme für eine feste Lösung wäre, daß die Basen als solche und nicht in der Form von Salzen gelöst sind. Für diese Anschauung ist jedoch gar kein Beweis beizubringen; im Gegenteil, die Pegmatite, auf welchen sich die Turmaline finden, besitzen immer überschüssige Säure (Kieselsäure).

	Verhältnisse:	. Albit:	Spodumen:	Granat:	Total feste Lösung:	Reste (Turmalin):	
$SiO_2$	0,616	. 0,204	0,220	0,023	0,447	0,169	
$B_2O_3$	0,157	<del>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </del>				0,157	
$Al_2O_3$	0,388	0,034	0,055	0,008	0,097	0,291	
FeO	0,030				, / <del>,</del>	0,030 }	
MnO	0,028	* ********	<del></del> .		a *******	0,028	0.069
CaO	0,023		· —	0,023	0,023	- (	0,062
MgO	0,004				*******	0,004	
$Na_2O$	0,034	0,034		. —	0,034		
$Li_2O$	0,055		0,055		0,055		
$H_2O$	0,202	—	_			0,202	

Die Gleichmäßigkeit der Verhältniszahlen aller Basen: Kieselsäure (20:4 nach Reduction auf das Wasserstoff-Äquivalent, entsprechend Penfield und Foote) muß als deutlicher Beweis gegen die Annahme einer festen Lösung gelten. Einer solchen festen Lösung kommt also beim Turmalin keine Bedeutung zu. Alle Basen, welche die Analysen zeigen, sind also wesentliche Teile des Turmalins.

Der Wechsel in der Zusammensetzung zeigt, daß hier eine Mineralgruppe vorliegt, bestehend aus einer Anzahl von Componenten. Wir haben also bei der weiteren Untersuchung diese Componenten aufzusuchen. Dies kann nur geschehen durch Betrachtung der Änderungen in der Zusammensetzung; man muß suchen, in welcher Art die gegenseitige Ersetzung erfolgt. Um die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung ausfindig zu machen, habe ich zu den von mir selbst untersuchten Arten noch die gesamten Ergebnisse anderer Autoren hinzugenommen, soweit hinreichend reines Material in Frage kommt. Leider war die letztere Zahl nicht sehr groß.

Die folgende Tabelle enthält die Molekularverhältnisse der 16 Turmalinanalysen. Kieselsäure ist gleich 12,00 gesetzt, Wasser gleich 3,00; der Überschuß des letzteren ist den übrigen Basen zugezählt; dabei ist RO = FeO, MnO, CaO, MgO,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $H_2O$  (Überschuß).

Turmalin-Nr.:	$SiO_2$	$B_2O_3$	$H_2O$	$Al_2O_3$	RO
4	12,00	2,79	3,00	8,16	2,58
2	*	2,91	· »:	7,95	3,24
3	<b>»</b>	2,97	» · ·	7,98	3,66
4	»	3,06	>	7,56	4,32
5	»	2,34	»	7,74	5,43
6 · · ·	. »	3,06	» ·	7,29	5,34

Turmalin-Nr.:	$SiO_2$	$B_2O_3$	$H_2O$	$Al_2O_3$	RO
7	12,00	3,03	3,00	6,61	6,45
16	»	2,85	»	6,87	6,60
15	>>	2,67	>	6,75	6,78
4.4	»	2,88	>>	6,69	7,26
12	*	2,94	»	6,36	8,07
13	»	2,73	*	6,27	8,16
4.4	<b>»</b>	2,85	»	6,36	8,19
8	>>	3,03	»	5,70	9,72
9	»	2,94	<b>»</b>	5,40	10,68
40	»	3,06	»	5,82	10,86

Man sieht deutlich, wie die Werte für  $Al_2O_3$  abnehmen, wenn der Wert für RO größer wird und umgekehrt. Bei entsprechender Veränderung sollte die Summe gleich bleiben.

Die folgende Tabelle enthält die jeweilige Summe der Verhältniszahl  $Al_2O_3 + \frac{1}{3}RO$ .

9 • 10  0 13 14  0 17  0 17  0 17  15 16
8 13 14 8 12 12 11
8 13 14 8 12 12 11
8 13 14 8 12 12 11
0 13 14 0 0 0 11
0 13 14 0 0 0 11
0 13 14 0 0 0 11
13 14 12
13 14 12
0 0
0 0
0 0
0 10
Q 10-11
15
134.16
15 16
7. 16
6
6 5
05
4
14 1
•3
2
7
1
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
/\(\(\)\(\)
5-6-7-8-9

Fig. 4.

Turmalin-Nr.:	$Al_2O_3 + \frac{1}{3}RO$
4	9,02
2	9,02
3	9,20
4	9,00
5	9,52
6	9,06
7	8,76
8	9,07
9	9,01
4.0	9,11
4.4	9,05
12	8,99
13	9,09
14	8,94
15	8,66
16	9,44
40 44 42 43 44 45	9,14 9,05 8,99 9,09 8,94 8,66

Man sieht, die Summe ist immer fast constant. Mann kann diese Beziehung graphisch

darstellen in der Form einer geraden Linie. In Fig. 1 sind die Werte für  $Al_2O_3$  und RO graphisch aufgetragen; die Punkte fallen mit guter Annäherung in eine Gerade.

Der Wassergehalt des blauschwarzen Turmalins (Nr. 5, Scharizer) ist ungewöhnlich hoch. Ändert man ihn entsprechend dem allgemeinen

Mittelwert der übrigen 15 Analysen, dann fällt Punkt 5' (durch einen offenen Kreis dargestellt) näher mit der Geraden zusammen.

Aus Fig. 4 kann man die Endcomponenten des Turmalins bestimmen. Wir sehen zunächst vom Turmalin von Elba mit seinen ungewöhnlichen Eigenschaften ab. Dann müssen wir folgende beiden Componenten in Turmalin annehmen:

- 4)  $42SiO_2.3B_2O_3.8Al_2O_3.3RO.3H_2O_3$
- 2)  $12SiO_2 \cdot 3B_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 12RO \cdot 3H_2O$ .

$$R = Fe'', Mn'', Ca, Mg, K_2, Na_2, Li_2, H_2.$$

Die erste Componente ist nahezu dargestellt durch den roten sogen. Lithium-Turmalin (Nr. 2); die zweite Componente bilden die Magnesia-, Eisen- und Kalk-Turmaline von Pierrepont und Hamburg (Nr. 9 und 40). Der Turmalin von Elba (Nr. 4) verhält sich abnorm. Für die Deutung seiner Zusammensetzung müssen wir eine dritte, noch thonerdereichere Componente annehmen, nämlich:

$$12 SiO_2$$
,  $3B_2O_3$ ,  $9Al_2O_3$ ,  $3H_2O$ .

Bis jetzt hat man keinen Turmalin analysiert, in welchen Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na, Li ganz fehlen. Die dritte Verbindung ist daher nur notwendig für die Deutung des Turmalins von Elba. Anstatt nur zwei oder drei Formeltypen, könnte man folgende Componenten in Vorschlag bringen:

$$\begin{array}{llll} \textbf{12}\,SiO_2\,, 3B_2O_3\,, 9Al_2O_3\,, & 3H_2O\\ \textbf{12}\,SiO_2\,, 3B_2O_3\,, 8Al_2O_3\,, & 3RO\,, 3H_2O\\ \textbf{12}\,SiO_2\,, 3B_2O_3\,, 7Al_2O_3\,, & 6RO\,, 3H_2O\\ \textbf{12}\,SiO_2\,, 3B_2O_3\,, 6Al_2O_3\,, & 9RO\,, 3H_2O\\ \textbf{12}\,SiO_2\,, 3B_2O_3\,, 5Al_2O_3\,, 42RO\,, 3H_2O\\ \textbf{12}\,SiO_2\,, 3B_2O_3\,, 4Al_2O_3\,, 45RO\,, 3H_2O\\ & \textbf{12}\,SiO_2\,, 3B_2O_3\,, 4Al_2O_3\,, 45RO\,, 3H_2O\\ & \textbf{13}\,SW\,, & \textbf{13}\,SW\,, & \textbf{14}\,SW\,, & \textbf{15}\,SW\,, & \textbf$$

Diese sind nicht alle nötig, aber eine weitere Formel, zwischen den beiden erstgenannten liegend, müssen wir benutzen.

Je nach dem Gehalt an Magnesium kann man die Turmaline in zwei Gruppen einreihen. Die krystallographischen und physikalischen Eigenschaften von Turmalinen erscheinen nicht als eine lineare Function der Zusammensetzung sondern als zwei solcher Functionen.

Die verschiedenen Eigenschaften der magnesiumfreien Turmaline (Nr. 4 bis 6) kann man ausdrücken als eine lineare Function der Zusammensetzung. Ebenso ist dies der Fall bei den Eigenschaften der Magnesiaturmaline (Nr. 7 bis 15). Die beiden Geraden verlaufen jedoch nicht continuierlich. Vergl. Fig. 2a, 2b, 2c (S. 344 f.). Wir müssen darum für die Zusammensetzung des Turmalins eine Formel einführen, welche zwischen den beiden Componenten liegt. Nach dem Diagramm (Fig. 4) ist dies:

$$42SiO_2.3B_2O_3.7Al_2O_3.6RO.3H_2O.$$

Wir haben also drei oder unter Einschluß des Turmalins von Elba vier Formeln, mittelst deren wir die Zusammensetzung des Turmalins ausdrücken können. In allen diesen Formeln sind die Basen vom Typus FeO und  $Na_2O$  unter dem allgemeinen Symbol RO zusammengefaßt. Für die einzelnen Elemente ist dann die speciellere Bezeichnung einzusetzen.

Bei den Turmalinen, welche sich den Formeln  $42SiO_2$ .  $3B_2O_3$ .  $8Al_2O_3$ . 3RO.  $3H_2O$  nähern, sind unter RO im wesentlichen  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  und  $H_2O$  (d. i. der Überschuß des Wassers über drei Moleküle) zu verstehen. Untergeordnete Bestandteile sind FeO, MnO, CaO,  $K_2O$  und  $F_2$ .

Die speciellen Formeln, welche also die Zusammensetzung der Lithiumturmaline ausdrücken (einschließlich des Turmalins von Elba) sind unter Vernachlässigung von FeO usw. die folgenden vier:

- 4)  $42SiO_2.3B_2O_3.9Al_2O_3.$   $3H_2O$
- 2)  $12SiO_2$ ,  $3B_2O_3$ ,  $8Al_2O_3$ ,  $3Li_2O$ ,  $3H_2O$
- 3)  $12SiO_2.3B_2O_3.8Al_2O_3.3Na_2O.3H_2O$
- 4)  $12SiO_2$ ,  $3B_2O_3$ ,  $8Al_2O_3$ ,  $3H_2O$ ,  $3H_2O$ .

Sollte sich der Wassergehalt aller Turmaline wirklich dem Verhältnis 4:  $42(SiO_2)$  statt 3: 42 nähern, dann wäre Formel 4) natürlich überflüssig.

Bei den Magnesiaturmalinen sind die herrschenden Basen vom Typus RO die folgenden: MgO, FeO, CaO,  $Na_2O$  und  $H_2O$ . Der Gehalt an Natron (auch Kali) sinkt mit abnehmendem Thonerdegehalt. Man sieht dies besonders aus den folgenden fünf Analysen von Riggs, welche den niedrigsten Gehalt an Thonerde sowie an Natron haben von allen Turmalinen, die von Riggs analysiert wurden.

Fundort:	Kleinster Thonerdegehalt:	$TiO_2$ 1)	Kleinster Na <sub>2</sub> O	Alkaligehalt: $K_2O$
Stony Point	30,49	0,40	1,76	0,15
Gouverneur	27,79	4,49	1,72	0,16
Pierrepont	25,29	$0,\!55$	1,51	0,20
de Kalb	28,87	0,12	1,39	0,18
Hamburg	28,49	0,65	0,94	0,18

Man könnte danach meinen, daß in den Magnesiaturmalinen auch die obige Natronformel sich wiederhole, aber die Rechnung ergibt, daß man bei den Magnesiaturmalinen eine andere Natroncomponente annehmen muß. Für die Magnesiaturmaline ergeben sich also unter den oben gemachten Voraussetzungen folgende fünf Formeln:

- 1)  $12SiO_2.3B_2O_3.5Al_2O_3.12MgO.3H_2O$
- $2) \quad 42SiO_2. \, 3B_2O_3. \, 5Al_2O_3. \, 42FeO. \, 3H_2O$

<sup>4)</sup> Als  $Ti_2O_3$  anzusehen und dem Thonerdegehalt zuzurechnen.

- 3) 42SiO<sub>2</sub>.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.42CaO.3H<sub>2</sub>O
- 4)  $12SiO_2$ ,  $3B_2O_3$ ,  $5Al_2O_3$ ,  $12Na_2O$ ,  $3H_2O$
- 5)  $12SiO_2.3B_2O_3.5Al_2O_3.12H_2O.3H_2O.$

Bei dem Versuch, die Formel des schwarzen Turmalins von Ramona zu berechnen, war es unmöglich, die Zusammensetzung als eine Mischung der beiden Formeltypen:

$$\left\{\begin{array}{l} \mathbf{42} SiO_{2}.3B_{2}O_{3}.8Al_{2}O_{3}.3RO.3H_{2}O. \\ \mathbf{42} SiO_{2}.3B_{2}O_{3}.5Al_{2}O_{3}.42RO.3H_{2}O. \end{array}\right.$$

aufzuſassen. Rechnet man alles  $Na_2O$  und  $H_2O$  zum ersten Typus und FeO + MnO + CaO + MgO zum zweiten, dann ist die gesamte Menge Thonerde zu klein für das der Analyse entsprechende Verhältnis. Man muß also unter die Basen RO im »Lithium-Thurmalin« etwa noch FeO oder CaO rechnen oder einen neuen Typ einführen, welcher zwischen den angeführten Formeltypen liegt. Wir erhielten oben schon auf Grund des Diagramms von Fig. 4 diese Formel, nämlich:

$$12SiO_2.3B_2O_3.7Al_2O_3.6RO.3H_2O_3$$

wobei RO fast ganz aus FeO besteht.

Die Zusammensetzung des Turmalins von Ramona kann man also als Mischung der folgenden drei Componenten auffassen:

- 4)  $12SiO_2$ ,  $3B_2O_3$ ,  $8Al_2O_3$ ,  $3H_2O$ ,  $3H_2O$ .
- 2)  $12SiO_2$ .  $3B_2O_3$ .  $7Al_2O_3$ . 6FeO.  $3H_2O$ .
- $3) \quad \text{ 12SiO}_2 \, . \, 3B_2 \, O_3 \, . \, 5Al_2 \, O_3 \, . \, 12Na_2 \, O \, . \, 3H_2 O.$

Vielleicht ist auch eine andere Deutung noch möglich; aber den dritten Formeltypus müssen wir einführen.

Dieses Beispiel soll genügen, um darzutun, daß eine große Zahl von Componenten bei der Deutung der Zusammensetzung des Turmalins heranzuziehen ist. Die geringste Zahl ist 40 oder höchstens 8 für den Fall, daß das Verhältnis  $H_2O: SiO_2 = 4:12$ . Bei weiteren Berechnungen von Analysen würde die Zahl vielleicht sich als zu klein erweisen.

Die hier abgeleiteten Formeln haben schon andere Autoren aufgestellt. Riggs leitete zwei der allgemeinen Formeln ab und kam der dritten sehr nahe. Wülfing¹) erhielt zwei Formeln, als deren Mischung die Turmaline erscheinen und discutierte die wahrscheinliche Notwendigkeit einer dritten. Zwei von meinen Formeln sind damit identisch. Ich habe aber gezeigt, daß wenigstens vier allgemeine Formeln nötig sind. Wenn in diese Formeln die einzelnen Basen eingesetzt werden, welche in den Turmalinen vorkommen, so wäre eine viel größere Zahl nötig.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 15, 440.

## Beziehung zwischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung.

#### Allgemeine Erörterung.

Im Mineral Turmalin müssen wir also die Mischung einer großen Zahl von Componenten sehen. Keine der Componenten fand sich rein in der Natur oder ist künstlich hergestellt worden. Ihre Eigenschaften sind also unbekannt. Dies bedeutet natürlich eine große Schwierigkeit bei der Frage nach dem Wechsel der Eigenschaften in Abhängigkeit vom chemischen Bestand, wobei die große Zahl der Componenten noch besonders sich geltend macht. Danach sollte eine Eigenschaft nicht als continuierliche Function erscheinen, da schon die Einführung einer einzigen Componente (z. B.  $12SiO_2.3B_2O_3.5Al_2O_3.12CaO.3H_2O$ ) eine beträchtliche Änderung in verschiedenem Sinne hervorrufen kann. Trotz dieser Unsicherheiten können wir doch die physikalischen Eigenschaften in einer Weise verfolgen, um sie in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung zu setzen.

Jede Turmalinart kann man, je nach dem Gehalt des Magnesium, einer von zwei Gruppen zuzählen. Bei vielen Analysen, auf deren Ausführung besondere Sorgfalt verwendet wurde, ergab sich der Gehalt an Magnesia als gering oder null. Unsere Klassification ist zwar eine willkürliche, sie ist jedoch in mehrfacher Hinsicht gerechtfertigt. Ein solcher Umstand sind Vorkommen und Paragenesis.

Die magnesiumfreien Turmaline findet man in Granitpegmatiten; Begleiter sind Quarz, Albit, Orthoklas, Mikroklin, Muscovit, Granat, häufig Lepidolith, Beryll, Spodumen usw. Hierher rechnen wir die blauschwarzen Turmaline mit hohem Gehalt an Eisen, den blauen Indigolith, die grünen, roten und farblosen Varietäten (die sog. Lithium-Turmaline). Charakteristisch ist in chemischer Hinsicht nur die Abwesenheit von MgO.

Die Magnesium-Turmaline andererseits findet man selten auf Pegmatitgängen (der Gehalt an Magnesia ist dann gering), sondern gewöhnlich in metamorphen Gesteinen, so in Schiefern, metamorphen Kalksteinen usw. Begleiter sind hier Quarz, Biotit, Phlogopit, Augit, Plagioklas, Tremolit usw. Die Farbe ist schwarz oder braun, selten heller.

Beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften müssen wir zuerst eine Basis in chemischer Hinsicht ermitteln. Fig. 1 zeigt graphisch, daß ein reciprokes Verhältnis besteht für alle Turmaline zwischen  $Al_2O_3$  und RO.  $Al_2O_3$  erscheint als einzelner Component gegenüber den zahlreichen Basen in RO; darum benutzen wir als beste Grundlage den Gehalt an  $Al_2O_3$ . Wir haben hierfür einen maximalen Wert in den Lithium-Turmalinen — ungefähr  $44\,^0/_0$  —, frei von Eisen und Magnesia. Den kleinsten Wert — ungefähr  $26\,^0/_0$  — zeigen jene Varietäten, welche den höchsten Gehalt an Magnesia und Kalk besitzen.

#### Specifisches Gewicht.

Die im Laufe der Untersuchung erhaltenen Werte finden sich graphisch dargestellt in Fig. 2a. Die Dichte der magnesiumfreien Turmaline nimmt zu mit abnehmendem Thonerdegehalt und zunehmendem Gehalt an FeO,

während die anderen Basen sich nur in den eisenreichsten Turmalinen ändern, in welchen Lithium so gut wie ganz fehlt. Die Änderung ist im Diagramm (Fig. 2a) durch die obere Linie angedeutet. Die untere Linie zeigt die Abnahme der Dichte in Abhängigkeit vom Gehalt an Thonerde für die Magnesium-Turmaline. Die kleinste Dichte bei einem Magnesium-Turmalin ist nur um ein geringes höher als bei den magnesiumfreien.

Dem Turmalin Nr. 4 von Elba kommt eine abnorme Stellung zu. Dieses rührt ohne Zweifel von der ungewöhnlichen Zusammensetzung her, welche in der besonderen Componente  $12SiO_2.3B_2O_3.9Al_2O_3.3H_2O$  zum Ausdruck kommt. Turmalin Nr. 9 (Pierrepont) erhält ebenfalls eine abnorme Stellung in dem unteren Teile der Fig. 2a, weil er wahrscheinlich ebenfalls eine ungewöhnliche Componente enthält. Die übrigen Beispiele fallen ganz gut auf zwei Linien (vergl. Fig. 2a), welche man auch zu einer Curve vereinigen könnte. Aber ich habe die Gerade vor-

Fig. 2a. SP. GEW. 42 41 30 - 40 39 038 737 J 36 W 35 C 34 U 33 •11 -0 32 31 -8 29 10 28 -27 26-•9

gezogen, weil diese klar zeigt, ob die Änderung in directer Beziehung zur Zusammensetzung steht.

Die drei sich im besonderen ergebenden Werte für die Dichte des Turmalins zeigen folgende Tabelle:

$$\begin{array}{lll} \textbf{Magnesiumfreie Turmaline} & \left\{ \begin{array}{l} 3,00 - 3,05 & \text{Kleinster Wert} \\ 3,20 - 3,25 & \text{Größter Wert} \end{array} \right. \\ \textbf{Magnesium-Turmaline} & \left\{ \begin{array}{l} 3,20 - 3,25 & \text{Größter Wert} \\ 3,05 & \text{Kleinster Wert.} \end{array} \right. \\ \end{array}$$

c-Axe.

Leider sind die erhaltenen Werte nur in geringer Zahl in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung zu bringen. Es sind dies für die Magnesia-Turmaline nur drei und einer davon ist noch der abnorme Turmalin von Pierrepopt. Die Werte sind in Fig. 2b dargestellt. Der niedrigste bezieht sich auf die roten Lithium-Turmaline, der höchste auf die eisenreichen Varietäten. Beim Magnesia-Turmalin ist der Wert geringer, kommt aber dem der Lithium-Turmaline nicht vollständig nahe.

In der c-Axe finden wir ganz ähnliche Änderungen wie bei der Dichte. Ein definitives Ergebnis über den Betrag dieser Änderungen können erst umfangreichere Untersuchungen bieten.

### Optische Eigenschaften.

In Fig. 2c sind die Werte der Brechungsindices graphisch eingetragen; die Werte sind für Lithium- und Magnesium-Turmalin nahezu gleich und

Fig. 2b.

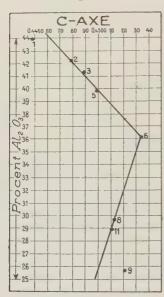
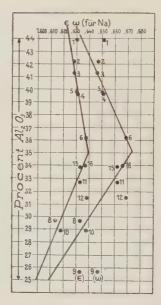


Fig. 2c.



stellen ein Minimum dar. Die höchsten Ziffern kommen den Turmalinen zu, welche besonders reich an Eisen sind.

## Zusammenfassung.

Die Ergebnisse wollen wir noch kurz zusammenfassen. Wir haben die wichtigsten Eigenschaften einer Anzahl Turmaline beschrieben und deren chemische Zusammensetzung ermittelt. Dann suchten wir diese Zusammensetzung durch Formeln auszudrücken mit folgendem Ergebnis:

- 4) Die allgemeinen Formeln, welche Penfield und Foote vorgeschlagen haben,  $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ , wurden bestätigt.
- 2) Einzelne Analysen ergeben nicht hinreichend Wasser für das Verhältnis  $SiO_2:H_2O=$  12:4, sondern für ein solches 12:3.
  - 3) Der Begriff der festen Lösung spielt beim Turmalin keine Rolle.

- 4) Der Gehalt an  $Al_2O_3$  ändert sich in umgekehrtem Verhältnis des Gehaltes an RO.
- 5) Die Zusammensetzung des Minerals kann durch zwei, drei oder vier bestimmte Formeln allein nicht ausgedrückt werden. Man kann zwar allgemeine Formeln aufstellen, mindestens vier; die Zahl der bestimmten Formeln oder Componenten ist groß, nicht kleiner als acht, wahrscheinlich beträchtlich größer.
- 6) Die physikalischen Eigenschaften ändern sich mit der chemischen Zusammensetzung; die zahlenmäßigen Daten sind jedoch zur Ermittelung einer exacten Beziehung nicht ausreichend. Trotzdem kann man aus den Fig. 2a, 2b, 2c leicht erkennen, daß die Änderung in bezug auf die chemische Zusammensetzung immer in derselben Richtung und auch ungefähr um dieselbe Größe erfolgt. Der Schnittpunkt der beiden geraden Linien (oder das Maximum, wenn man die Geraden zu einer Curve vereinigen will) liegt bei 35–36 %  $Al_2O_3$ , und diejenigen Turmaline, welche in ihrer Zusammensetzung so viele Procente Thonerde enthalten, sollten den höchsten Wert des specifischen Gewichtes, der c-Axe, der Brechungsindices und der Doppelbrechung zeigen.

# XXI. Über den Krystallbau der Lithionglimmer und die Verwachsung von Lepidolith und Muscovit.

Von

H. Baumhauer in Freiburg (Schweiz).

(Hierzu Tafel VIII und IX und 1 Textfigur.)

Vor längerer Zeit fand ich 1), daß der Zinnwaldit beim Ätzen mit wässeriger Flußsäure auf der Basis Eindrücke liefert, welche im Gegensatz zu den am Muscovit und Biotit erhaltenen gänzlich unsymmetrisch gestaltet sind. Dieselben erscheinen in der Regel in zwei, nach dem Klinopinakoid zueinander symmetrischen Stellungen. Dreht man die betreffende Platte um die Orthodiagonale um 1800, so zeigen die Eindrücke (der vorhin unteren Plattenseite) die gleiche Lage. Hieraus geht hervor, daß der Zinnwaldit als hemimorph nach der b-Axe zu betrachten ist, und daß seine Krystalle oft Ergänzungszwillinge nach (040) sind. Er lieferte so das erste Beispiel der monoklinen Hemimorphie (nach b) unter den Mineralien. Es lag nahe, auch die übrigen Glieder der Zinnwaldit- und Lepidolithgruppe auf ihre Ätzfiguren zu prüfen; in einer kurzen vorläufigen Mitteilung habe ich über die Ergebnisse dahingehender Versuche berichtet2). Zwar hatte schon Wiik3) vor längerer Zeit einige bezügliche Beobachtungen gemacht, doch waren dieselben nur wenig eingehend und die von ihm erhaltenen Ätzsiguren von unvollkommener Ausbildung. Er fand, daß der rosenrote Lepidolith von Mursinsk und der gelbbraune von Miask zum Teil gerundete, unsymmetrische Ätzeindrücke liefern. Ich selbst hob in der erwähnten vorläufigen Mitteilung hervor, daß die mit Flußsäure erhaltenen basischen Ätzfiguren den Lepidolith ebenso wie den Zinnwaldit in die hemimorphe Klasse des monoklinen Systems verweisen, und daß die Ätzfiguren des

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 3, 443 (auch »Resultate der Ätzmethode«, 4894, S. 52 und Mikrophot. 27).

<sup>2)</sup> Eclogae geol. Helvet. VII, 354.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 7, 187.

Lepidolith im wesentlichen zweierlei Art seien, wobei dieselben entweder auf solchen Teilen der betreffenden Platte liegen, welche einen großen Winkel der optischen Axen zeigen, oder auf solchen, bei denen dieser Winkel kleiner oder sehr klein ist. Beiderlei Teile können durch eine scharfe Grenze getrennt sein. So wie dem Zinnwaldit mit großem Winkel der optischen Axen der eisenreiche Rabenglimmer mit sehr kleinem Winkel gegenübersteht, gibt es also auch beim Lepidolith eine Varietät mit großem und eine solche mit kleinem bis sehr kleinem Winkel der optischen Axen.

Neuerdings untersuchte ich nun eingehender folgende Vorkommen: Rabenglimmer von Zinnwald und Altenberg i. Sachsen, Kryophyllit von Rockport, Mass., Lepidolith von Mursinsk, Penig i. Sachsen, Auburn und Paris, Maine. Neben den Ätzfiguren wurde auch das optische Verhalten (Orientierung und Winkel der optischen Axen) geprüft. Dabei leistete ein Fueß'sches Mikroskop mit großem Gesichtsfelde und Schwarzmannscher Skala zur raschen, angenäherten Bestimmung des optischen Axenwinkels gute Dienste. Im folgenden seien die erhaltenen Resultate dargelegt.

- 4) Rabenglimmer wird mehrfach, trotz des so sehr abweichenden Winkels der optischen Axen, der in manchen Blättchen fast gleich null ist, nur als eisenreicher Zinnwaldit angesehen. Groth wies darauf hin, daß er sich in seiner Zusammensetzung (höherer Eisenoxydul- und geringerer Kieselsäuregehalt) dem Biotit nähere. Die hier, wie bei den folgenden Mineralien, mit verdünnter wässeriger Flußsäure erhaltenen Ätzfiguren besitzen, im Gegensatz zu denen des Zinnwaldit, regulär-sechsseitige Gestalt, wobei der Grund der Eindrücke von einer, der Basis entsprechenden Fläche gebildet wird. Die Radien der Schlagfigur gehen den Seiten der Ätzfiguren parallel. Die etwaige Zugehörigkeit des Rabenglimmers zur hemimorphmonoklinen Klasse geht aus dem Gesagten nicht hervor.
- 2) Kryophyllit, bei welchem, wie beim gewöhnlichen Zinnwaldit, die Ebene der optischen Axen klinodiagonal ist, wird von Tschermak mit dem Zinnwaldit vereinigt, von Groth hingegen davon getrennt. Seine Ätzfiguren sind unsymmetrisch; namentlich die zarten, flacheren Eindrücke zeigen deutlich den Mangel an Symmetrie und gleichen sehr denen des Zinnwaldit. Auch treten sie in zwei, nach dem Klinopinakoid zueinander symmetrischen Stellungen auf, entsprechend einer Zwillingsverwachsung nach der genannten Fläche. Tiefere Eindrücke weichen in ihrer Form etwas von den flacheren ab, zeigen aber sehr deutlich die beiden entgegengesetzten Stellungen. Der Kryophyllit schließt sich demnach eng an den Zinnwaldit an; er ist, wie dieser, monoklin-hemimorph.
- 3) **Lepidolith** von **Mursinsk**. Eine große Stufe des bekannten gelbbraunen Orthoklas mit Quarz und Glimmer von Mursinsk lieferte zu Ätzversuchen sehr geeignete Platten von Lepidolith. Die Platten sind entweder

hell graulichweiß (Varietät A) oder dunkler braun (B) gefärbt. Beide Varietäten, auf derselben Stufe nebeneinander auftretend, zeigen charakteristische Unterschiede; sie sind deshalb getrennt zu betrachten.

A. Die Platten sind leicht in beträchtlicher Größe zu erhalten und erweisen sich (ebenso wie diejenigen von B) optisch als Glimmer zweiter Art (die optischen Axen liegen im Klinopinakoid). Indes machen sich hinsichtlich der Größe des Axenwinkels, sowie der Lage der ersten Mittellinie bezw. ihrer Neigung zur Normale auf (001) oft für verschiedene Stellen derselben Platte Unterschiede bemerkbar. Während gewisse lichter gefärbte bezw. farblose Partien die optischen Axen im allgemeinen etwa hei den Skalenteilen 40-45 (10 einer-, 45 anderseits), also mit deutlicher Neigung der ersten Mittellinie zur Plattennormale zeigen, tuen dies andere, namentlich etwas dunkler, bräunlich gefärbte Stellen etwa bei den Skalenteilen 10½-11, beides für weißes Licht<sup>1</sup>). Für 10-15 folgt hieraus  $2E = 67\frac{1}{2}$ , für  $10\frac{1}{2}$ zu 11 = 57½°. Specielle Beobachtungen in Natriumlicht ergaben für die ersteren Stellen einer Platte die Skalenteile 11-15, wobei das Axenbild eine scheinbare Abweichung  $\varphi$  der ersten Mittellinie von der Normalen zur Basis von 21 Skalenteilen aufwies; hieraus folgt 2E = 7010,  $\varphi = 50$ . Für die letzteren Stellen erhielt ich an einer anderen Platte - ebenfalls in Natriumlicht — die Teile 11—12,  $\varphi = \frac{1}{2}$  (2E = 62°,  $\varphi = \text{ca. } 1^\circ$ ). Eine scharfe Grenze zwischen beiderlei Teilen ist nicht vorhanden. Zuweilen beobachtet man mit veränderter Stelle deutlich ein allmähliches Kleinerwerden des größeren Winkels der optischen Axen; der Axenwinkel kann von Ort zu Ort ziemlich stark schwanken. Endlich ist noch eine dritte Art von Stellen zu bemerken; es sind solche, wo der Axenwinkel auffallend klein ist, sodaß die Axenpunkte etwa bei den Skalenteilen 6-6 oder 7-7  $(2E=31^{\circ}$  bezw.  $36\frac{1}{2})$  liegen. So sind denn schon die optischen Verhältnisse dieser Platten ziemlich compliciert.

Auch die Ätzfiguren sind auf verschiedenen Teilen der Platten mehr oder weniger verschieden. Diejenigen Partien, welche eine größere Neigung der optischen Mittellinie zur Basisnormale und den größeren Winkel 2E zeigen, tragen vorherrschend die in Fig. 4, Taf. VIII wiedergegebenen Eindrücke  $\alpha$ . Dieselben sind unsymmetrisch fünfseitig, sehr ähnlich denen des Zinnwaldit, meist sehr gut ausgebildet, und zeichnen sich durch den in ihrer Umgrenzung erscheinenden spitzen Winkel aus. Ihre längste Seite geht einem Radius der Schlagfigur parallel. Sie liegen mehr auf den an (110) anstoßenden randlichen Teilen der betreffenden Platte (mit  $2E=75^\circ$  und den Teilstrichen  $14\frac{1}{2}-15\frac{1}{2}$ ) und treten in zwei enantiomorphen, durch Zwillingsbildung nach (010) bedingten Stellungen auf. Auf den mehr nach

<sup>1)</sup> Die hier wie weiterhin mitgeteilten optischen Beobachtungen wurden, sofern nichts anderes bemerkt ist, in weißem Lichte angestellt.

dem Innern der in Rede stehenden Platte gelegenen Stellen erscheinen Ätzfiguren  $\beta$  (Fig. 2, Taf. VIII), welche sich hauptsächlich dadurch von solchen  $\alpha$ unterscheiden, daß bei ihnen jener spitze Winkel mehr oder weniger abgestumpft ist. An solchen Stellen ist auch 2E kleiner (etwa 11-13) = ca. 67%, da, wo der Unterschied in der Ausbildung der Ätzfiguren besonders deutlich hervortritt, sogar nur 101-121, entsprechend 620. Andere Präparate lassen deutlich erkennen, daß da, wo die Ätzfiguren ausgeprägt sind, der Winkel der optischen Axen etwa 720 (Skalenteile 11 1-15) beträgt, da hingegen, wo die Ätzfiguren  $\beta$  besonders deutlich erscheinen, bis auf etwa 590 (11-11) herabgeht. Gewisse Präparate weisen die Eindrücke \( \beta \) auch in zwei Stellungen, symmetrisch nach (040), auf. Die in Fig. 4 und 2 dargestellte Platte läßt zwischen gekreuzten Nicols im parallelen Lichte einen ziemlich breiten äußeren Rand und ein inneres Feld erkennen, welche sich durch die etwas verschiedene Polarisationsfarbe voneinander abheben. Ohne Zweifel besteht eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Form der Ätzfiguren und dem wechselnden optischen Verhalten, doch ist auch hier im allgemeinen keine scharfe Grenze zwischen den verschiedenen Teilen, vielmehr häufig ein allmählicher Übergang zu constatieren. Infolgedessen beobachtet man auch wohl da, wo Eindrücke & liegen, noch die Skalenteile 11-15, oder, wie schon bemerkt, nur relativ wenig niedrigere, wie  $11-13\frac{1}{9}$  (2E = 670).

Als eine dritte Art von Ätzfiguren sind solche y zu bezeichnen, welche annähernd regulär sechsseitigen Umriß zeigen. Bei einem Präparat (Fig. 3, Taf. VIII) erscheint eine Gruppe solcher Eindrücke, meist wohl in der Richtung der Klinodiagonale etwas in die Länge gezogen, stellenweise durch eine deutliche Grenze bezw. Furche von den in beiden Stellungen auftretenden Eindrücken a geschieden. Doch läßt sich hier optisch nur der Axenwinkel 6710 (Skalenteile 10-15) erkennen, während wieder ein anderes Präparat deutlich dort einen kleinen Axenwinkel 6-7 oder 7-8 (ca. 34-39) zeigt, wo solche sechsseitige Eindrücke liegen. Wahrscheinlich findet im ersteren Falle eine Überlagerung in Form einer sehr dünnen Schicht mit Eindrücken y über die Substanz mit großem Winkel der optischen Axen statt. In der Tat liegen auf der Unterseite der Platte Eindrücke α. Die sichere Constatierung der Ätzfiguren y ist übrigens manchmal schwierig, indem Übergänge zu solchen  $\alpha$  oder  $\beta$  vorzuliegen scheinen. Andererseits beobachtet man auch zusammen mit y auf dem von tieferen Eindrücken freien Raume der Platte bei genügender Abblendung des Lichtes und schiefer Beleuchtung deutlich zarteste Sechsecke. Die manchmal unerwarteten und schwierig zu deutenden Resultate der Beobachtung darf man wohl auf eine Überlagerung und Durchdringung verschiedenartiger Schichten zurückführen und an der Ansicht festhalten, daß jeder Art von Ätzfiguren auch ein besonderes, an sich constantes optisches Verhalten der

betreffenden Stelle entspricht. Dabei dürften die Ätzfiguren  $\alpha$  und  $\beta$  nur als solche aufzufassen sein, welche den verschiedenen Teilen (Rand und innerer Partie) einer chemisch einheitlichen, aber in geringem Grade optisch anomalen Platte angehören — welche ähnlich, wie es sonst häufig der Fall ist, in Sektoren oder Abschnitte von etwas abweichendem optischem Verhalten zerfällt —, während die Eindrücke  $\gamma$  wohl als einer auch chemisch verschiedenen Varietät des Lepidolith entsprechend zu betrachten sind. Diese letztere Vermutung findet eine Stütze in dem nun zu beschreibenden Verhalten des braunen Lepidolith (B) von derselben Stufe.

B. Diese Platten weisen optisch wie auch hinsichtlich der Ätzfiguren ein bestimmt ausgeprägtes und relativ einfaches Verhalten auf. Sie bestehen oft aus zweierlei Teilen, welche durch scharfe Grenzlinien voneinander getrennt sind. Die einen sind deutlich optisch zweiaxig, die Ebene der optischen Axen fällt mit (010) zusammen (also auch hier Glimmer zweiter Art) und die optischen Axen erscheinen bei den Skalenteilen 40\frac1-11\frac1  $(2E=59^{\circ} \text{ Natriumlicht})$ . Die sehr geringe Abweichung  $\varphi$  (des Mittelpunktes des Axenbildes vom Mittelpunkt der Skala) beträgt ca. } Skalenteil. Die anderen Partien weisen einen sehr kleinen Winkel der optischen Axen auf. Manchmal ist daselbst bei der Drehung der Platte kaum eine Bewegung der Hyperbeln des Axenbildes, welches dem eines optisch einaxigen Krystalls gleicht, zu erkennen; der Winkel der optischen Axen ist also fast gleich null. Oft auch bestehen die Platten in ihrer ganzen Ausdehnung aus deutlich zweiaxiger Substanz, in anderen Fällen durchweg aus scheinbar optisch einaxiger, nicht selten aber erhält man, wie bemerkt, Spaltungsplatten, welche, wie oben beschrieben, aus beiden Varietäten mit scharfer Grenzlinie zusammengesetzt sind. Übergänge hingegen, wobei also der Winkel der optischen Axen sich allmählich verkleinert, wurden nicht beobachtet. So wie die optischen Verhältnisse sind auch die Ätzfiguren hier zweierlei Art (s. Fig. 4, Taf. VIII). Auf den deutlich zweiaxigen Stellen liegen Eindrücke, welche den für A beschriebenen Ätzfiguren  $\beta$  entsprechen (Fig. 4 links). Diese Ätzfiguren treten auch in zwei enantiomorphen Stellungen, symmetrisch nach (010), auf (Fig. 4 gibt nur eine Stellung wieder). Auf den annähernd optisch einaxigen Partien, welche im parallelen polarisierten Lichte als solche sogleich erkannt werden, beobachtet man hingegen Ätzfiguren d, welche die Gestalt an den Ecken gerade abgestumpfter gleichseitiger Dreiecke besitzen, deren eine Seite parallel der Klinodiagonale liegt (s. auch die besondere Aufnahme solcher Eindrücke  $\delta$  auf Fig. 5, Taf. VIII). Wenngleich man bei denselben keinen Unterschied von vorn und hinten wahrnimmt, so ist ein solcher doch, dem monoklinen System entsprechend, anzunehmen. Auf der unteren Seite , der Platte haben die Figuren scheinbar die gleiche Lage, wie auf der oberen. Nimmt man hinzu, daß sich der Winkel der optischen Axen zuweilen der Null sehr nähert, so erhält man den Eindruck eines Krystalls, welcher der trigonal-hemiëdrischen Klasse des hexagonalen Systems angehört. Jedenfalls nähern sich hier die optischen und Cohäsionsverhältnisse denjenigen dieser Klasse sehr. Die Ätzfiguren  $\delta$  treten, wenn auch nur selten, ebenso wie diejenigen  $\alpha$  und  $\beta$ , in zwei nach (010) zueinander symmetrischen Stellungen auf, also auch hier fehlt die Zwillingsbildung nach (010) nicht.

Der braune Lepidolith (B) von Mursinsk stellt nach dem Gesagten bestimmt zwei scharf getrennte Varietäten unseres Minerals dar, eine solche mit großem Winkel der optischen Axen, welche deshalb als makrogonal bezeichnet sei, und eine andere mit sehr kleinem Winkel der optischen Axen, welche mikrogonal genannt sei. Diese beiden stehen in einer ähnlichen Beziehung zueinander wie Zinnwaldit und Rabenglimmer, und die mikrogonale Varietät des Lepidolith sollte demnach von der gewöhnlichen makrogonalen auch durch einen besonderen Namen unterschieden werden. Ich schlug deshalb schon früher vor, die beiden Varietäten als Makrolepidolith und Mikrolepidolith zu unterscheiden. Rabenglimmer und Mikrolepidolith sind auch durch ihre Ätzfiguren wesentlich von Zinnwaldit (nebst Kryophyllit) und Makrolepidolith verschieden, während sie unter sich größere Ähnlichkeit aufweisen, die Ätzfiguren sind scheinbar hexagonal bezw. trigonal. Sowohl hinsichtlich des optischen Verhaltens wie der Ätzfiguren schließen sie sich andererseits an den Biotit an.

4) Lepidolith von Penig. Dieser Glimmer stammt nach der Mitteilung des Herrn Prof. Vater in Tharandt, welchem ich das Material verdanke, aus einem der vielen Pegmatitgänge, welche in der Gegend von Penig im Granulit aufsetzen und reich an Turmalin sind. Dieser Turmalin ist allermeist, wie in dem Gange, von dem die Probe stammt, schwarz; nur ausnahmsweise ist er rosa gefärbt. Nach der Literatur kommen in jenen Pegmatitgängen noch Topas, Apatit und Amblygonit vor. Sowohl das optische Verhalten dieser Platten wie auch deren Ätzerscheinungen sind recht verwickelt, oft nicht einfach zu deuten. In dieser Hinsicht schließt sich dieser Lepidolith an den lichtgefärbten A von Mursinsk an, nur sind hier die Verhältnisse noch complicierter. Der Lepidolith von Penig ist im allgemeinen ebenfalls ein Glimmer zweiter Art. An gewissen Stellen beobachtet man das Bild der optischen Axen bei den Skalenteilen 9-10 (50 1/40), auch bei  $10-11\frac{1}{2}$  (57\frac{1}{2}0), an anderen Stellen bei  $10-15\frac{1}{2}$  (70\frac{1}{2}0), auch bei 11-16 (7510, Natriumlicht), doch sind diese Zahlen keineswegs constant, indem man auch 9-9  $(47\frac{1}{3})$ ,  $40-43\frac{1}{3}$   $(63\frac{3}{4})$ , 40-44  $(65\frac{1}{4})$ ,  $14\frac{1}{3}-46\frac{1}{3}$   $(78\frac{1}{3})$ antrifft. Andererseits beobachtet man wieder kleine Axenwinkel 4-4 (20\frac{1}{2}0), 5-5 (2530), und hier dürfte ein Glimmer erster Art vorliegen, indem die Ebene der optischen Axen gegen die sonst beobachtete Lage gekreuzt erscheint. Bewegt man sich von einer Stelle mit größerem Axenwinkel, etwa

40—13½ (63¾0), nach einer solchen mit kleinerem 5 · 5 (25¾0), so trifft man auch mittlere Werte, wie 6½—8 (37¾0). Ja es findet daselbst wohl ein allmählicher Übergang vom größeren Axenwinkel durch optische Einaxigkeit zu dem kleinen Axenwinkel bei gekreuzter Lage der optischen Axen statt. Alle diese schwierig zu verfolgenden Erscheinungen, welche zuweilen durch Zwillingsverwachsung nach dem gewöhnlichen Glimmergesetze noch mehr verwickelt werden, deuten auf eine Mischung oder Überlagerung verschiedener, vielleicht auch chemisch differenter Componenten hin, die nicht leicht allein für sich beobachtet werden. Hiermit stimmt auch die mannigfaltige Ausbildung der Ätzfiguren dieses Glimmers überein.

Deutlich dreierlei Eindrücke zeigt das zunächst zu beschreibende Präparat. Man bemerkt daselbst im allgemeinen die optischen Axen bei 14-16 (75 $\frac{1}{2}$ 0), und die Abweichung  $\varphi$  beträgt drei Teilstriche (Natriumlicht). Solche Stellen zeigen sehr deutliche Ätzfiguren  $\varepsilon$  von im wesentlichen herzförmiger Gestalt (Fig. 6, Taf. VIII). Dieselben scheinen manchmal bestimmt nach rechts und links symmetrisch zu sein (die Symmetrielinie parallel der Ebene der optischen Axen), manchmal aber sind sie auch deutlich nach rechts und links unsymmetrisch. Oft sind sie vollkommen herzförmig gerundet und sehr zart gestreift. An einer anderen (kleinen) Stelle desselben Präparates findet man dann entschieden hemimorphe (unsymmetrische) Ätzsiguren in den beiden enantiomorphen Stellungen, welche wohl als Eindrücke  $\beta$  bezeichnet werden können. Doch läßt sich gerade hier kein wesentlicher optischer Unterschied von den mit Ätzfiguren ε bedeckten Stellen erkennen. Dabei treten die Ätzfiguren \( \beta \) dort auf, wo die Platte schwach bräunlich gefärbt erscheint, die Ätzfiguren & hingegen an den mehr lichten bis farblosen Stellen. Ob hier die Eindrücke \beta und \epsilon im wesentlichen gleichartig sind, da sich optisch kein Unterschied der betreffenden Stellen erkennen läßt, oder ob es sich um eine Vermischung bezw. Überlagerung verschiedenartiger Materie handelt, ist schwer zu entscheiden. Dieses Präparat zeigt endlich wieder an einer anderen (kleinen) Stelle annähernd regulär-sechsseitige Eindrücke  $\gamma$  (Fig. 7, Taf. IX). Das optische Verhalten dieser letzteren Stelle konnte ich nicht sicher feststellen, da dort Störungen, vielleicht infolge Überlagerung verschiedenartiger Teile, beobachtet wurden. An anderen Platten wurde gefunden, daß Eindrücke y dort auftreten, wo der Winkel der optischen Axen sehr klein ist. So beobachtete ich bei einem Präparat, daß an einer Stelle, wo annähernd regulär-sechsseitige Eindrücke liegen, die optischen Axen (in Natriumlicht) bei den Skalenteilen 21-3 (140) erscheinen, ja daß dort fast optische Einaxigkeit vorhanden ist. Die Abweichung der Mittellinie von der Plattennormale ist unmerklich klein, doch sind, was die Beobachtung erschwert, die Hyperbeln sehr breit, weil die Platte sehr dünn ist. Andere Präparate

zeigen die Eindrücke  $\gamma$  bei einem Axenwinkel von ca. 4-4  $(20\frac{1}{2}^0)$ , oder diese Ätzfiguren stellen sich dort ein, wo ein größerer Axenwinkel allmählich kleiner wird, z. B. nur noch  $6\frac{1}{2}$ —8  $(37\frac{3}{4}^0)$  beträgt. Im letzteren Falle bemerkte ich annähernd regulär-sechsseitige Eindrücke auch an einer Stelle des Präparates, wo ein kleiner Winkel von etwa 5-5  $(25\frac{3}{4}^0)$  constatiert wurde, und wo die Ebene der optischen Axen gegen diejenige an anderen Stellen desselben Präparates (mit größerem Axenwinkel) anscheinend rechtwinkelig gekreuzt liegt. Eine Platte zeigte nur Ätzfiguren  $\beta$ , etwas gerundet; dort erscheinen die optischen Axen bei etwa 9-40  $(50\frac{1}{4}^0)$ . Hier liegt also ein ähnliches Verhalten vor, wie bei den Eindrücken  $\beta$  des braunen Lepidoliths (B) von Mursinsk.

Endlich beobachtet man sechsseitige Eindrücke  $\zeta$ , welche nicht regulär sondern nur nach der Klinodiagonale symmetrisch sind (die dieser Richtung entsprechende Diagonale ihres Umrisses verbindet einen stumpferen und einen spitzeren Winkel desselben). Sie gehen gern in herzförmige Gestalten über und werden z. B. auf Stellen mit den Skalenteilen  $40-45~(67\frac{1}{2})^0$  gefunden. Nach dem Gesagten trifft man auch im Lepidolith von Penig wenigstens zwei verschiedene Substanzen an, eine makrogonale und eine mikrogonale. Die mannigfaltige Ausbildung der Ätzfiguren deutet vielleicht auf eine noch größere Zahl von Componenten hin, deren Untersuchung im isolierten Zustande jedoch — wohl wegen vielfacher Verwachsung und Überlagerung — in hohem Grade erschwert ist. Dies gilt für die optische Untersuchung noch mehr als für die der Ätzerscheinungen, da bei ersterer immer eine relativ dicke Schicht in Betracht kommt, während bei letzterer, wenigstens in der Regel, nur eine äußerst dünne, oberflächliche Schicht mit zarten Ätzeindrücken zur Beobachtung gelangt.

5) Lepidolith von Auburn. Dieses Material stammt von einer fast handgroßen, dicken Glimmertafel, deren innerer, weitaus größter Teil aus gelblichgrauem Muscovit besteht, während der ½—4 cm breite Saum im allgemeinen rötlich gefärbt ist und bei genauerer Betrachtung drei Zonen unterscheiden läßt. Die erste Zone, d. h. die den Muscovit zunächst umgebende Schicht, zeigt das Bild der optischen Axen parallel mit dem des inneren Teiles selbst. Auch die Schlagfiguren dieser Schicht und der inneren Tafel sind parallel. Diese Zone besteht also aus einem Glimmer erster Art, und da sie dem Ätzmittel größeren Widerstand leistet als Lepidolith, wohl ebenfalls aus Muscovit. Die zweite Zone umschließt zahlreiche winzige, meist rhombisch gestaltete Täfelchen von Muscovit, welche parallel gelagert sind. Hier liegt offenbar eine regelmäßige Verwachsung von Lepidolith mit Muscovit vor, wie sie ganz ähnlich schon früher von Bowmann¹) beschrieben wurde (s. unten). Der mit Muscovit direct verwachsene Glimmer scheint

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 37, 105.

ebenfalls ein solcher erster Art zu sein; die Ebene der optischen Axen ist darin parallel zu derjenigen des Muscovit, doch ist der Axenwinkel kleiner. Die äußerste, muscovitfreie Zone des Saumes endlich ist intensiver rot gefärbt; in ihr liegt stellenweise die Ebene der optischen Axen deutlich senkrecht zu derjenigen des in die vorige Zone eingeschlossenen Muscovit, was darauf hindeutet, daß es sich hier um einen Glimmer zweiter Art handelt (gute Schlagfiguren konnte ich nicht erhalten). - Hinsichtlich der im allgemeinen recht wenig vollkommenen Ätzfiguren ist folgendes zu bemerken. Die zweite Zone zeigt, soweit dies wenigstens aus der Betrachtung eines der besten Präparate hervorgeht, in ihrem inneren Teile auf dem die Muscovitplättchen umgebenden Lepidolith keine deutlichen Ätzfiguren; solche stellen sich erst, und zwar ziemlich dicht gedrängt, im äußeren Teile dieser Zone ein. Die Ätzfiguren sind dort annähernd regulär sechsseitig (wohl γ), zuweilen mehr fünfseitig und symmetrisch nach einer Diagonale (entsprechend der Klinodiagonale des Muscovit). An der Grenze zwischen der zweiten und der dritten (muscovitfreien) Zone des Saumes bemerkt man an einer Stelle das Auftreten von kleinen Muscovitkrystallen in dreifacher Lage, entsprechend der gewöhnlichen Zwillingsbildung des Glimmers. Dies deutet darauf hin, daß sich dort auch die jene Muscovite tragenden Partien von Lepidolith zueinander in Zwillingsstellung nach dem genannten Gesetze befinden. Daß eine solche Zwillingsbildung den äußersten, nur aus Lepidolith bestehenden Saum beherrscht, geht außer der Beobachtung im polarisierten Lichte auch aus der Betrachtung der dort auftretenden Ätzfiguren hervor. Dieselben erinnern in ihrer bestausgebildeten Form am meisten an die Figuren  $\beta$  und erscheinen einmal in den beiden durch die Zwillingsbildung nach (040) bedingten enantiomorphen Stellungen, dann aber auch in solchen Lagen, welche der Zwillingsverwachsung nach dem gewöhnlichen Glimmergesetze entsprechen. Manchmal bemerkt man dort auch gerundete, herzförmige Eindrücke, endlich stellenweise ein förmliches Gewirre von gestreckten und verzerrten Gestalten, welche dann wieder, wohl infolge der Zwillingsverwachsung der sie tragenden Teile des Lepidolith, verschieden gerichtet sind. Im ganzen sind, wie bemerkt, die Ätzfiguren bei diesem Vorkommen nur wenig gut ausgebildet, was die genaue Feststellung ihrer Form und Lage erschwert. Von Interesse ist der Gegensatz in der Anordnung der Figuren  $\beta$  und  $\gamma$ , doch bedürfen diese Verhältnisse zur völligen Klarstellung noch weiterer Untersuchung.

6) Lepidolith von Paris (Maine). H. L. Bowmann¹) beschrieb schon 4903 interessante Verwachsungen von Lepidolith und Muscovit von Haddam Neck (Conn.) und von Auburn (Maine), wobei der Muscovit in Form zahlreicher, rhombischer Täfelchen und in drei, durch Zwillingsbildung nach

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 37, 105.

dem gewöhnlichen Gesetze bedingten Stellungen dem Lepidolith auf- oder eingelagert ist. Dabei ist der dem Muscovit zunächst anliegende Lepidolith makrodiagonal (wie Muscovit), der mehr entfernt liegende brachydiagonal (Glimmer zweiter Art). Bowmann bemerkt hierüber etwa folgendes: »Dicht außerhalb der Grenze (von Muscovit und Lepidolith) befindet sich in der Regel ein schmales, paralleles Band von Lepidolith, welches in derselben Stellung wie der Muscovit auslöscht und die optische Axenebene parallel derjenigen des Muscovit hat. Durch die Schlagfigur wurde das Material als makrodiagonaler Glimmer in paralleler Stellung zum Muscovit erwiesen. Außerhalb dieses Lepidolithbandes und gelegentlich auch dicht am Muscovit sind unregelmäßig begrenzte Partien von Lepidolith mit der Axenebene parallel einer oder der anderen Kante des Rhombus von Muscovit, d. h. um 300 in einer oder der anderen Richtung gegen diejenige des Muscovit gedreht (brachydiagonaler Glimmer in Zwillingsstellung nach dem gewöhnlichen Glimmergesetze: Zwillingsebene (440)1). Die Auslöschung des Lepidolith sowie des Muscovit in der Nähe der Grenze ist etwas schwankend und unvollkommen (wohl ein Anzeichen der Spannung, welche durch die unvollkommene Übereinstimmung der Molekulargerüste der beiden Mineralien hervorgebracht wird). Der brachydiagonale Lepidolith zeigt eine Abweichung der Mittellinie von der Plattennormale in der Ebene der optischen Axen, der makrodiagonale eine Neigung der Mittellinie zur Ebene (010), weshalb dieser Glimmer dem triklinen System zugerechnet werden muß.« - Auch ich beobachtete, wie schon bemerkt, solche Einlagerung von Muscovitkryställchen in dem Lepidolith von Auburn. Schr schön tritt diese Verwachsung bei dem violetten Lepidolith von Paris (Maine) auf, begleitet von einem interessanten optischen Verhalten beider Glimmerarten, weshalb derselben hier (an der Hand einiger mikrophotographischer Aufnahmen) eine etwas eingehendere Besprechung gewidmet sei.

Die Muscovitplättchen oder Säulchen erscheinen auf den Spaltslächen

zunächst als Rhomben, begrenzt von (110), also mit 120° und 60° (s. beistehende Figur a), bei welchen jedoch sehr häufig eine stumpfe Ecke nicht ausgebildet, sondern mehr oder weniger gleichsam unregelmäßig abgebrochen ist (b). Oft sind die spitzen Winkel

des Rhombus gerade abgestumpft (c), entsprechend (010), weniger häufig treten Begrenzungslinien auf, welche senkrecht zu zwei, unter 1200 zusammen-

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu und zu den folgenden Beobachtungen die frühere Mitteilung von Scharizer über die Verwachsung von Muscovit und Lepidolith von Schüttenhofen; diese Zeitschr. 12, 44.

stoßenden Seiten liegen (d). Da dieselben stets nur zu zwei erscheinen — dabei, wie es scheint, regelmäßig nach der gleichsam abgebrochenen Ecke des Rhombus convergieren —, so gewinnen die betreffenden Tafeln um so mehr das Ansehen eines monoklinen Krystalles. Diese Begrenzungslinien entsprechen hiernach einer Form  $\{\overline{1}3\ l\}$ , wenn man die Halbaxe a, nach welcher sie convergieren, als negativ betrachtet. Im folgenden seien die Muscovittafeln immer in der Stellung gedacht, daß derjenige stumpfe Rhombenwinkel, welcher scharf ausgebildet ist, nach vorn liegt (vorausgesetzt, daß überhaupt ein Unterschied in dieser Beziehung zu bemerken ist). Selten ist die Form e, wobei die Täfelchen einem Rhombus entsprechen, an welchen gleichsam zwei Flügel (a) angesetzt sind.

Daß die Muscovitkrystalle nicht einheitlich sind, bemerkt man unter dem Mikroskop deutlich schon im gewöhnlichen, ziemlich stark abgeblendeten oder schief einfallenden Lichte. Man sieht, daß sich in den Rhomben von einem stumpfen Winkel, etwa von hinten her ein schmales Band mehr oder weniger parallel der kurzen Diagonale nach vorn hinzieht und dort oft in eine Spitze ausläuft (in der Figur bei a punktiert); seltener bemerkt man, daß sich diese Spitze, ehe sie die vordere Ecke erreicht, in mehrere Linien auflöst, wobei wohl je eine annähernd in der Richtung der längeren Rhombendiagonale bis an den rechten bezw. linken Rand der Tafel verläuft. Sind die spitzen Winkel des Rhombus gerade abgestumpft, so erstrecken sich solche zarte Grenzlinien von den hierdurch entstandenen vorderen seitlichen Ecken parallel zu den Seiten des Rhombus nach hinten (siehe bei e S. 353, sowie Fig. 8 und 40, Taf. IX).

Bei der Prüfung im convergenten, polarisierten Lichte erweisen sich die Muscovittäfelchen als Glimmer erster Art mit einem Axenwinkel 2E von ca. 740, indessen zeigt die Beobachtung im parallelen Lichte, daß zwar das oben beschriebene, im allgemeinen brachydiagonal verlaufende Band normal auslöscht, daß hingegen die beiden, durch dasselbe getrennten Teile der Platten anomale Auslöschung besitzen, indem eine Auslöschungsrichtung mit der Klinodiagonale nach vorn einen spitzen Winkel von 3-40 bildet, sodaß die beiden entsprechenden Schwingungsrichtungen vorn einen Winkel von 6-80 einschließen. Fig. 11, Taf. IX, zeigt eine Muscovittafel zwischen gekreuzten Nicols in der Lage, daß die eine Hälfte sich in der Dunkelstellung befindet, während die andere noch etwas hell ist. Sehr deutlich ist diese Teilung auch an solchen Plättchen zu sehen, die durch wässerige, verdünnte Flußsäure von dem Verbande mit Lepidolith, welch letzterer leichter in der Säure löslich ist, befreit, also isoliert sind. Die in der Figur (auf S. 353) bei e mit  $\alpha$  bezeichneten Teile scheinen weniger von der normalen abweichende Auslöschungsrichtungen zu besitzen.

An der Grenze zwischen einem Muscovitkrystall und dem ihn umgebenden Lepidolith ist der erstere von einem Saume feinster, meist kurzer

Fasern eingefaßt, welche senkrecht zu den betreffenden Grenzlinien gerichtet sind (Fig. 10, Taf. IX). Hierauf folgt, den Rhombus umziehend, ein schmales Band von Lepidolith, worin eine Auslöschungsrichtung sogar um ca. 400 von der Klinodiagonale des Muscovit abweicht. Diese Abweichung findet beiderseits vorn rechts und links im entgegengesetzten Sinne wie bei dem betreffenden, anomal auslöschenden Muscovits statt, sodaß die beiden entsprechenden Schwingungsrichtungen hier nicht vorn, sondern hinten einen spitzen Winkel von ca. 200 einschließen. Gleichzeitig mit dem vorn rechts am Muscovit liegenden Bande löscht das hinten links gelegene, mit dem vorn links befindlichen das hinten rechts gelegene aus. In etwas größerer Entfernung vom Muscovit wird in dem beschriebenen Bande die Abweichung der einen Auslöschungsrichtung von der Klinodiagonale des Muscovits noch größer. Da, wo seitlich Teile von Lepidolith an die Grenze (430) des Muscovits anstoßen, gleichsam unter demselben hervorragen, zeigt sich, daß die Ebene der optischen Axen auf denselben in der Richtung der Axe b des Muscovits liegt, und daß 2E daselbst ca. 530 (Skalenteile 10-10) beträgt. Dasselbe optische Verhalten zeigen alle Lepidolithteile, welche mit oft dicht gedrängten Muscovittäfelchen besetzt sind (Fig. 8, Taf. IX). Hier liegt wohl, wie beim Muscovit, ein Glimmer erster Art vor, entsprechend der innigen Verwachsung der beiden Glimmerarten. Damit würden auch die angeführten Beobachtungen von Bowmann übereinstimmen. Weiter entfernt vom Muscovit bezw. auf den zwar benachbarten, aber muscovitfreien, dabei scharf umgrenzten Teilen des Lepidoliths wird der Winkel der optischen Axen in letzterem größer, indem er zu etwa 65-740 ansteigt. Man bemerkt dort z. B. die Axenpunkte bei den Skalenteilen 14-15 (7030), entsprechend einer Neigung der ersten Mittellinie zur Basis. Die Ebene der optischen Axen geht dabei entweder parallel zur Klinodiagonale des Muscovits, woraus in Verbindung mit jener Neigung zu schließen ist, daß es sich hier um einen Glimmer zweiter Art handelt, wie dies auch Bowmann hervorhebt, oder - was die Regel bildet - es treten Teile auf, in welchen eine Auslöschungsrichtung, desgleichen die Ebene der optischen Axen parallel je einer Seite des Muscovitrhombus verläuft, wie denn überhaupt die Lepidolithblättchen aus Teilen dreifacher Stellung (verbunden nach dem Glimmer-Zwillingsgesetze) bestehen. Ebenso treten auch die mit Lepidolith verwachsenen Muscovitkryställchen in drei verschiedenen Lagen auf (in Fig. 9, Taf. IX, erscheinen sie in zwei Stellungen). Fig. 12, Taf. IX, zeigt einen zwar sehr kleinen, aber scharf ausgebildeten Muscovit mit dem ihn zunächst umgebenden Lepidolith, aufgenommen im parallelen, polarisierten Lichte bei gekreuzten Nicols, deren Hauptschnitte unter 450 zu den Axen a und b des Muscovits geneigt sind. Die vier dort um den Muscovit liegenden dunklen Teile des unregelmäßig begrenzten Lepidolithblättchens bleiben bei einer ganzen Umdrehung fast gleich dunkel, woraus zu schließen ist, daß der Winkel

der optischen Axen in ihnen recht klein ist. Die rechts und links gelegenen (im Bilde hellen) Partien löschen zugleich mit dem Muscovit aus. Dreht man deshalb das Blättchen so, daß die Nicolhauptschnitte parallel den Diagonalen des Muscovitrhombus gehen, so erscheint das Ganze dunkel. In den weiter entfernten (im Bilde dunklen) Lepidolithteilen liegen die Ebenen der optischen Axen parallel zu den Seiten des Muscovitrhombus. Der Winkel der optischen Axen entspricht dort etwa den Skalenteilen  $10\frac{1}{2}-15$  ( $2E=69\frac{1}{2}$ ). Weitere Bestimmungen konnten wegen der geringen Größe des Objektes nicht gemacht werden. Es ist indes nach dem früher Mitgeteilten anzunehmen, daß der den Muscovit zunächst umgebende Lepidolith ein Glimmer erster Art sei, der entfernter gelegene ein solcher zweiter Art. Letzterer ist muscovitfrei und von ersterem durch eine unregelmäßig verlaufende, aber deutlich hervortretende Grenze getrennt.

Was schließlich die Atzfiguren betrifft, so beobachtete ich auf den zwischen den Muscovitkryställchen gelegenen Teilen des Lepidoliths von Paris nur ziemlich schlecht ausgebildete sechsseitige Eindrücke γ, selten herzförmige Gestalten, also ähnlich wie beim Lepidolith von Auburn.

Wenngleich mit dem Gesagten die Mannigfaltigkeit der hier zu beobachtenden Erscheinungen noch nicht erschöpft ist, so dürfte doch das Wichtigste hervorgehoben sein. Die bunten Polarisationsfarben der Muscovittäfelchen, welche sich dadurch von dem dunkleren Lepidolithgrunde wirksam abheben, die eigentümliche Umsäumung derselben und ihre dreifache Lage verleihen der Betrachtung dieser hübschen Objecte einen besonderen Reiz. Es sei schließlich bemerkt, daß die oben beschriebene Teilung der Muscovittafeln, sowie die Faserbildung am Rande derselben auch bei dem Vorkommen von Auburn zu beobachten ist.

#### Erklärung der mikrophotographischen Figuren.

#### Tafel VIII.

- 1. Lepidolith von Mursinsk, licht, makrogonal, mit Ätzfiguren  $\alpha$  mehr am Rande der Platte.
- 2. Lepidolith von Mursinsk, licht, makrogonal, mit Ätzfiguren  $\beta$  weiter vom Rande der Platte entfernt.
- 3. Lepidolith von Mursinsk, licht, links Eindrücke  $\alpha$ , auch in Zwillingsstellung nach (040), rechts Eindrücke  $\gamma$ .
- 4. Lepidolith von Mursinsk, braun; links makrogonal mit Eindrücken  $\beta$ , rechts mikrogonal mit solchen  $\delta$ .
- 5. Lepidolith von Mursinsk, braun, mit Ätzfiguren δ.
- 6. Lepidolith von Penig, makrogonal, mit herzförmigen Ätzfiguren  $\varepsilon$ , zum Teil deutlich unsymmetrisch.

#### Tafel IX.

- 7. Lepidolith von Penig, mit Ätzfiguren γ.
- 8. Muscovit im Lepidolith von Paris (Maine).
- 9. Desgleichen zwischen gekreuzten Nicols; die Muscovite in verschiedener Stellung.
- 40. Mittlerer Muscovit von Fig. 8, stärker vergrößert, am Rande mit feiner Parallelfaserung. Auch sind zarte Grenzlinien im Inneren desselben erkennbar.
- 11. Muscovit im Lepidolith von Paris (Maine). Derselbe erscheint zwischen gekreuzten Nicols deutlich optisch anomal: links vollkommene, rechts unvollkommene Auslöschung, Schwingungsrichtungen nicht parallel den Rhombendiagonalen.
- 42. Sehr kleiner Muscovit im Lepidolith von Paris (Maine) zwischen gekreuzten Nicols, deren Hauptschnitte mit den Rhombendiagonalen Winkel von 450 bilden.

Einzelne Details sind bei Betrachtung der Figuren mit einer großen Lupe am besten zu erkennen.

## XXII. Ein Schleifgoniometer.

Von

#### V. Goldschmidt in Heidelberg.

(Mit 3 Textfiguren.)

Für mancherlei krystallographische Untersuchungen ist die Herstellung orientierter Schliffe und Schnitte nötig. So besonders für optische Untersuchungen, aber auch für Ätzungen und Lösungen, Härtebestimmungen und anderes. Schleifapparate, die diesem Zwecke dienen, sind von Wolz<sup>1</sup>), Fueß<sup>2</sup>), Wülfing<sup>3</sup>), Tutton<sup>4</sup>), Brunné<sup>5</sup>), Halle<sup>6</sup>), Stöber<sup>7</sup>) construiert.

Die zweikreisige Messung mit ihrem Modellierapparat $^3$ ) legte die Idee nahe, einen Schleifapparat nach demselben Princip zu bauen. An Stelle des Hobelmessers am Modellierapparat konnte eine rotierende Schleif- oder Schneidescheibe gesetzt werden. Dann war es möglich, nachdem der Krystall orientiert aufgesetzt war, jede beliebige Fläche aus den Positionswinkeln  $\varphi_{\mathcal{Q}}$  einzustellen und anzuschleifen.

Ein solcher Apparat wurde für mich im Jahre 1903 durch Herrn Mechaniker P. Stoë in Heidelberg gebaut<sup>5</sup>). Er ist seit dieser Zeit bei mir im Laboratorium in Gebrauch. Er hat sich gut bewährt und die an ihn gestellten Anforderungen erfüllt. Nachdem er so eine mehrjährige Probe bestanden, möge er im folgenden kurz beschrieben werden.

<sup>1)</sup> Jahrb. f. Min. 4888, 2, 243-246.

<sup>2)</sup> Ebenda 4889, 2, 484-485.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 1889, 17, 445-459; Jahrb. f. Min. 1901, 2, 1-22.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 1895, 24, 433-454; 25, 79-85.

<sup>5)</sup> Katalog von Vogt & Hochgesang 1896.

<sup>6)</sup> Jahrb. f. Min. 1896, 2, 252.

<sup>7)</sup> Bull. Ac. Belge 4897, (3) 33, 843-858.

<sup>8)</sup> Die ersten Versuche gehen zurück auf 1901.

Die Apparate bis 1901 sind von Wülfing l. c. besprochen.

Dem Apparat wurde der Name Schleifgoniometer gegeben, da er aus einem zweikreisigen Goniometer und einem Schleifwerk besteht, zum Unterschied von Schleifapparaten, die nicht mit einem Goniometer verbunden sind oder die einem Goniometer als Hilfsapparate beigegeben werden.

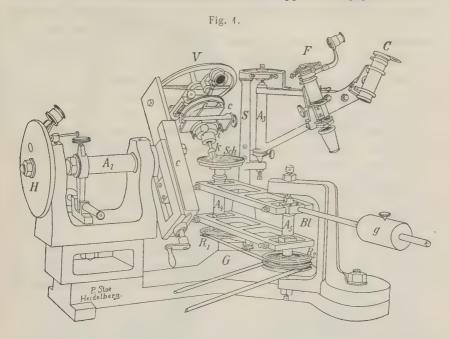


Fig. 1 gibt ein Bild des Instrumentes. Das Instrument besteht aus drei Hauptteilen: Drehapparat, Optik und Schleifwerk. Der Drehapparat bildet zusammen mit der Optik das Goniometer, zusammen mit dem Schleifwerk den Schleifapparat. Alle drei Teile sind auf einer gemeinsamen schweren gußeisernen Platte (G) montiert.

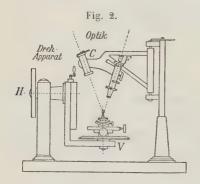
Der Drehapparat besteht aus den Axen  $A_1$  und  $A_2$  mit den Teilkreisen H und V. An V werden die Meridianwinkel v (resp.  $\varphi$ ) abgelesen, an H die Poldistanzen h (resp.  $\varrho$ ). Die Bedeutung der einzelnen Teile geht für solche, die mit unserem Goniometer und Modellierapparat bekannt sind, aus der Figur hervor.

Im Gegensatz zu unserem Goniometer und Modellierapparat ist hier der H-Kreis vertical. Das wurde so gemacht, um die Schleifscheibe horizontal zu bekommen. Die Centrierschlitten (c) sind mit Klemmungen versehen, um ein Wackeln beim Schleifen zu vermeiden. Beim Justieren dient statt der Wiegeschlitten ein Kugelgelenk (i) mit vier Justierschrauben. Diese Abänderung geschah mit Rücksicht auf die wegen der Erschütterung durch das Schleifen nötige größere Stabilität.

Die Optik besteht aus dem Collimator C und dem Fernrohr F. Das Fernrohr ist so eingerichtet, wie bei unserem Goniometer neuester Construction. C und F sind mittelst eines Armes an einer Säule S befestigt und mit diesem um eine Axe  $A_3$  drehbar.  $A_3$  ist parallel zur Flächennormale, das ist zur Halbierungslinie zwischen C und F und ist, wie diese senkrecht zur Gestellplatte G justiert, sodaß bei jeder Drehung um  $A_3$  die Flächennormale stets gleich gerichtet (senkrecht) bleibt. Die Gestellplatte wird durch eine Wasserwage horizontal gestellt.

Das Schleifwerk besteht aus der Schleifscheibe (Sch) und dem Balancier (Bl) mit den Rollen  $R_1R_2$ . Der Balancier hat zwei Axen  $(A_4A_5)$ .  $A_4$  trägt oben die Schleifscheibe Sch, unten die Rolle  $R_1$ . Die Axe  $A_5$  trägt unten die Rolle  $R_2$ . Um die Rollen laufen Treibriemen zu einem kleinen Elektromotor, so zwar, daß Rolle  $R_2$  von dem Motor getrieben wird,  $R_1$  von  $R_2$ .

Der Balancier ist ein Parallelogramm mit dem Gegengewicht g. Er bewirkt, daß die Schleifscheibe gehoben, gesenkt und (durch Drehung um  $A_5$ ) seitlich bewegt werden kann, während sie rotiert und dabei stets horizontal bleibt.



Die Anwendung möge durch die schematischen Figuren 2 und 3 illustriert werden. Sie besteht aus drei Operationen:

- 1. Justieren des Krystalls,
- 2. Einstellen der Schliffsläche,
- 3. Schleifen und Polieren.

ad 1. Justieren des Krystalls. Man setzt den Krystall auf. Er muß auf dem Träger mit hartem Wachskitt festgekittet sein, damit er beim Schleifen sich nicht verdreht und nicht abfällt.

Man dreht nun die Optik nach der Mitte (Fig. 2) und hat ein Goniometer. Man centriert und stellt den Krystall polar und bestimmt durch Messung einen Nullmeridian  $(v_0)$ . Beim polargestellten Krystall liegt die Polfläche horizontal, nach oben.

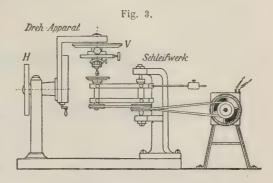
ad 2. Einstellen der Schlifffläche. Sind Pol und Nullmeridian festgelegt  $(h_0 \, v_0)$ , so kann man jede durch  $\varphi \, \varrho$  gegebene Fläche durch Drehen der Kreise VH um die Winkel  $\varphi \, \varrho$  horizontal machen. Die Schlifffläche liegt nun nach oben. Will man sie zum Zweck des Schleifens nach unten haben, so hat man den H-Kreis um  $480^\circ$  zu drehen, d. h. auf  $\varrho + 480^\circ$  statt auf  $\varrho^0$  einzustellen. Will man nach geschehenem Schleifen prüfen, ob die Fläche gut spiegelt und richtige Position hat, so dreht man

H um 180° und hat die Schliffsläche im Pol. Sie soll die beabsichtigten Ablesungen  $v = \varphi + v_0$  und  $h = \varrho + h_0$  und einheitliches Reflexbild geben.

ad 3. Schleifen und Polieren. Man dreht die Optik CF zur Seite, die Schlifffläche an ihre Stelle, die Schleifscheibe (Sch) unter den Krystall

und läßt rotieren. Unsere Fig. 3 zeigt die Anordnung. Dabei bewegt man die Schleifscheibe mit der Hand seitlich, damit sie an wechselnder Stelle in Anspruch genommen wird.

Man schleift zuerst mit gröberem Schmirgel, bis die Fläche die passende Größe hat, dann vertauscht man die Grobscheibe mit der Fein-



schmirgelscheibe und zuletzt mit der Polierscheibe aus Glas mit Polierrot oder Grün.

Größe und Politur der Fläche prüft man durch ein darunter gehaltenes Stück Spiegelglas. Scheint sie fertig, so biegt man die Schleifscheibe zur Seite, dreht H um  $180^{\circ}$  und prüft mit der Optik CF Oberfläche und Reflex.

Die erzielte Genauigkeit ist recht groß. Sie beträgt ca. 5' in  $\varphi$  und  $\varrho$ . Man kann nun bei der gleichen Polstellung des Krystalls beliebig viele Flächen anschleifen. Das rasche Arbeiten, das Entfallen jeder Rechnung, sowie die Genauigkeit sind Vorzüge des Instruments.

Setzt man an die Stelle der Schleifscheibe eine Schneidscheibe, so kann man mit demselben Instrument orientierte Schnitte machen.

Heidelberg, März 1912.

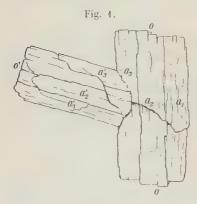
# XXIII. Pyromorphitzwilling.

Von

V. Goldschmidt und R. Schröder in Heidelberg.

(Mit 2 Textfiguren.)

Durch Herrn Bergingenieur A. Grebel in Genf kamen wir in den Besitz dieses interessanten Zwillings. Herr Grebel hatte die Gruppe als einen Zwilling erkannt, doch bedurfte es der Messung, um das Zwillingsgesetz nachzuweisen.



Unsere Fig. 4 gibt ein möglichst naturgetreues Bild des Zwillings. Er stammt aus der Grube Friedrichsegen bei Ems. Die Messung ließ sich, trotz mancher Unebenheit und hyperparalleler Verwachsung, wie solche dem Pyromorphit eigentümlich ist, mit befriedigender Genauigkeit durchführen. Dieselbe ergab ein gutes Einspiegeln der beiden Individuen gemeinsamen Fläche  $a = \infty 0 \, (40\overline{40})$  und die Neigung der Hauptaxen gegeneinander, aus den besten Messungen:

 $o: o' = 72^{\circ}20'$ .

Hieraus ergibt sich das Zwillingsgesetz: für  $p_0 = 0.8500$ 

Zwillingsebene:  $\xi = \frac{4}{3}$  (1122) Berechnet:  $o: o' = 72^{0}43'$ .

Messung und Rechnung stimmen befriedigend überein. Danach erscheint das Zwillingsgesetz als gesichert.

Die Form  $\xi = \frac{1}{2}$  ist für Pyromorphit noch nicht nachgewiesen. Dies ist insofern interessant, als sich hier, wie in vielen Fällen, zeigt, daß die Zwillingsebene nicht notwendig eine krystallonomisch wichtige Fläche ist.

Sie spielt genetisch keine Rolle. Das tun vielmehr die Bindeflächen und Bindezonen.

Das Gesetz hat ferner dadurch ein besonderes Interesse, daß es von allen Zwillingsgesetzen mit geneigter Axe das wahrscheinlichste ist. Beim Quarz ist es das wichtige Japaner Gesetz. Wir können es in der folgenden genetischen Fassung aussprechen:

Anheften mit  $a_2 = \infty 0$ ; Einschnappen von  $a_2 x_1$  mit  $a_2 x_2$ . Hauptbindezone:  $[a x \xi]$ .

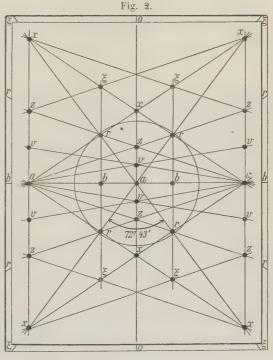
Fig. 2 gibt die Projection eines Pyromorphitkrystalls auf die Bindefläche a. Bei Drehung um  $72^{\circ}43'$  kommt Zone  $[a x_1]$  in die Lage von Zone  $[a x_2]$ , mit der sie sich in allen Punkten deckt. Dies ist die Hauptdeckzone.

Wir können das Gesetz auch so aussprechen:

Binder: a<sub>2</sub>; Drehung: 72°43'.

Es sind dieselben Beziehungen, wie sie für das Japaner Gesetz beim Quarz dargelegt wurden 1).

Bisher sind für den Pyromorphit (soweit wir ermitteln konnten) Zwil-



linge nach diesem Gesetz nicht bekannt. Klein gibt (Min. Centralbl. 1902, S. 748) ein anderes Zwillingsgesetz: Zwillingsebene: z=20 ( $20\bar{2}1$ ) mit Deckfläche  $b=\infty$  ( $44\bar{2}0$ ); Hauptdeckzone [zxb]; gemeine Deckzone [oxza]. Winkel der Hauptaxen:  $70^{\circ}56'$  (berechnet). Die genetische Wahrscheinlichkeit dieses Gesetzes steht hinter der des obigen zurück; so sehr, daß, trotz der Zuverlässigkeit Klein'scher Angaben, eine Bestätigung wünschenswert erscheint.

<sup>1)</sup> Min.-petr. Mitt. 1905, 24, 173, sowie Taf. II, Fig. 3 und 4.

Für den isomorphen **Apatit** ist von Hidden und Washington<sup>1</sup>) ein unserem Pyromorphit ähnlicher Zwilling beschrieben und abgebildet. Für ihn ist jedoch die Zwillingsebene nicht  $\frac{1}{2}$  (11 $\overline{2}$ 2), sondern 1 (11 $\overline{2}$ 1) angegeben. Der Winkel der Hauptaxen ist für beide Gesetze ähnlich:

für Zwillingsebene =  $\frac{1}{2}$  berechnet: Winkel der Hauptaxen:  $72^{0}26'$ .

\*\*\* \*\*\* \*\*\* \*\*\* \*\*\* 68 34.

Die Messung  $aa=68^{\circ}28'$  spricht allerdings für Zwillingsebene = 1, doch ist dies Gesetz genetisch so viel weniger wahrscheinlich als Zwillingsebene =  $\frac{1}{2}$ , daß eine Bestätigung wünschenswert erscheint.

<sup>4)</sup> Amer. Journ. 1887, 33, 504; Fig. 4. Diese Zeitschr. 1888, 14, 300, Fig. 4.

# XXIV. Vrbait, ein neues Thalliummineral von Allchar in Macedonien.

Von

B. Jeżek in Prag.

(Hierzu Taf. X.)

Der Antimon- und Arsenerzbergbau Allchar in Macedonien, von welchem 1891 R. Hofmann¹) die erste Nachricht veröffentlicht hat, ist heute allen Mineralogen durch seine hübschen Antimonite, Realgare und Auripigmente, besonders aber als einziger Fundort des schönen und interessanten Thalliumminerals Lorandit bekannt. Von Allchar und seinen Mineralien handeln die Arbeiten von: Hofmann¹), von Foullon²), Pelikan³), Krenner⁴), Vrba⁵), V. Goldschmidt⁶), Hackmann³), Jannasch³), Loczka³) und Stevanović¹⁰).

<sup>4)</sup> R. Hofmann, Antimon- und Arsenerzbergbau »Allchar« in Macedonien. Öst. Zeitschr. Berg., 4891, 39, 467—473. Ausz. diese Zeitschr. 39, 467—473.

<sup>2)</sup> H. von Foullon,

a) Über Antimonit und Schwefel aus Macedonien. Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt, Wien 1890, 318. Ausz. diese Zeitschr. 22, 84.

b) Schwefel und Realgar von Allchar. Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. 4892, 474. Ausz. diese Zeitschr. 24, 642.

<sup>3)</sup> A. Pelikan, Schwefel von Allchar in Macedonien. Tscherm. min. Mitt. 1891, 12, 344—345. Ausz. diese Zeitschr. 24, 428.

<sup>4)</sup> J. A. Krenner, Lorandit, ein neues Thalliummineral von Allchar in Macedonien. Math. és term. tud. Értesitö 4894, 12, 473 und 4895, 13, 258—263. Ausz. diese Zeitschr. 27, 98.

<sup>5)</sup> K. Vrba, O některých minerálech z Allcharu v Macedonii. Věstník kr. České Spol. Náuk, tř. math.-přír., 1894, pojedn. 48.

<sup>6)</sup> V. Goldschmidt,

a) Realgar von Allchar. Beispiel der Discussion eines Projectionsbildes. Diese Zeitschr. 4896, 25, 553-555.

b) Über Lorandit von Alichar in Macedonien. Diese Zeitschr. 1899, 30, 272-294.

c) Realgar von Allchar in Macedonien. Diese Zeitschr. 4904, 39, 413-424.
7) V. Hackmann, Über eine neue Form am Realgar von Allchar in Macedonien.

Diese Zeitschr. 1897, 27, 608-609.

366 B. Ježek.

Allchar ist nur auf einigen in sehr großem Maßstabe gezeichneten Karten zu finden und wird auch in Fachwerken nach Kleinasien verlegt. Deswegen scheint mir eine nähere Ortsangabe hier nicht überflüssig zu sein. Der Name Allchar ist zusammengesetzt aus den ersten Silben des Namens Allatini, eines Bankhauses in Saloniki, welches die Unternehmung finanziert hat, und des französischen Ingenieurs Charteaux, welcher die Lagerstätte entdeckt hat (All-Char = Allchar und nicht Alchar). Allchar liegt in der macedonischen Provinz Tikwesch, im Gebiete Murihowo, circa 50 km südlich von der Station Krivolak der Eisenbahnlinie Mitrovitz-Saloniki. In der Literatur finden wir häufig die Bezeichnung Allchar bei Roszdan oder nur Roszdan (Rozden), welcher Ort circa 3 km nördlich von der Kolonie Allchar entfernt ist. Eine hübsche ausführliche Karte der Umgebung von Negotin in Macedonien und sehr interessante Nachrichten von den Verhältnissen, welche zur Zeit der Gründung der Kolonie Allchar in diesen gefährlichen Gegenden geherrscht haben, enthält die citierte Abhandlung von Hofmann.

Die mächtige Lagerstätte hat einen beinahe nordsüdlichen Verlauf und führt in ihrem nördlichen Teile Antimon-, in dem südlichen Arsenerze, hauptsächlich Auripigment. Die Arsenerze wurden waggonweise in die Muldenhütten bei Freiberg geliefert, und unter diesem Material fand vor circa neun Jahren Herr Ingenieur W. Maucher, damals Betriebschemiker der Muldenhütten, auch Stücke mit eingewachsenen dunklen Krystallen eines Minerals, in welchem er damals neben Thallium, Arsen und Schwefel auch Antimon nachwies und ein neues Mineral vermutete. Herr Maucher hat sein ganzes Material, welches durch Verluste während der Reihe von Jahren sehr vermindert war und leider nur aus einigen nicht sehr großen Handstücken bestand, heuer im Januar Herrn Hofrat Prof. Dr. K. Vrba überlassen, welcher mich mit der Untersuchung betraute. Hierfür danke ich Herrn Hofrat Prof. Dr. K. Vrba auch hier herzlichst.

Das morphologische Studium und die chemische Analyse der Krystalle haben die Vermutung des Herrn Maucher bestätigt und gezeigt, daß es sich um ein neues Thalliummineral handelt, welchem ich zu Ehren des hervorragenden Mineralogen und besten Kenners der Mineralogie Böhmens, Herrn Hofrates Dr. Karl Vrba, Universitätsprofessor und Director der mineralogisch-petrographischen Abteilung des Museums für das Königreich

Fortsetzung der Fußnoten von S. 365.

<sup>8)</sup> P. Jannasch, Analyse des Lorandit von Allchar. Diese Zeitschr. 1904, 39, 122-124.

<sup>9)</sup> J. Loczka, Chemische Analyse des Lorandit von Allchar in Macedonien und des Claudetit von Szomolnok in Ungarn. Diese Zeitschr. 1904, 39, 520—525.

<sup>10)</sup> S. Stevanović, Auripigment von Allchar in Macedonien. Diese Zeitschr. 1904, 39, 44-48.

Böhmen, welcher auch über Allcharminerale eine Arbeit veröffentlicht hat, den Namen Vrbait gegeben habe. Eine besondere Freude bereitet mir der Umstand, daß ich den Namen meines hochgeehrten Lehrers und edlen Gönners einem ziemlich seltenen, nur in Krystallen vorkommenden und morphologisch wie chemisch so scharf definierten Minerale, wie nur wenige in den letzten Jahren beschrieben worden sind, geben konnte.

## Vorkommen und Vorbereitung des Untersuchungsmaterials.

Die vom Herrn Maucher eingeschickten Stücke waren ein Gemisch von körnigem und erdigem Realgar mit blätterigem, faserigem und erdigem Auripigment, welches stellenweise selbständige Partien gebildet hat. In diesen Stücken ist Vrbait in Form von kleinen, seltener größeren Krystallen eingewachsen und, wie man aus der Menge der aus einigen Stücken mechanisch befreiten Krystalle schließen kann, ist unser Mineral in einigen Stücken recht häufig. Andere Stücke haben gar keine Krystalle geliefert, und man kann annehmen, daß sie von einer anderen Stelle des Fundortes herstammen und der Sendung beigepackt waren. Immer waren die weniger festen Stücke reicher als das festere Material.

Die Befreiung der eingewachsenen Krystalle geschah mechanisch durch vorsichtiges Zerteilen der Stücke mit einer scharfen Zange in kleinere Bruchstücke, welche dann durch mäßigen Druck zerdrückt wurden. Die Handstücke wurden vorher mit Wasser gewaschen und ein Teil des Materials auch vor dem Zerdrücken in Wasser erweicht. Aus dem so gewonnenen, mehr oder weniger feinkörnigen Material wurden zuerst die größeren Krystalle und Bruchstücke des Vrbaits unter der Lupe herausgesucht und der Rest durch Sieben in sechs Kategorien von verschiedener Korngröße geteilt. Nachdem schon bei den größeren Krystallen, welche aus dem grobkörnigen Material ausgesucht waren, durch eine vorläufige Bestimmung des specifischen Gewichtes ein großer Unterschied zwischen Vrbait und Realgar und Auripigment sichergestellt wurde, habe ich das specifische Gewicht bei der weiteren Trennung in der Weise mitbenutzt, daß ich mittelst einer Batea¹) unter Wasser das specifisch leichtere Material entfernt und die schwereren Vrbaitkrystalle in der Mitte des Gefäßes concentriert habe. Aus diesem Concentrate wurden dann die Krystalle unter der Lupe mit einer Nadel ausgesucht.

Auch mit der chemischen Befreiung der Krystalle durch Auflösen des Realgars und Auripigmentes wurden Versuche angestellt, welche aber zu keinem befriedigenden Resultate geführt haben, weil durch das Auflösungsmittel immer auch die Vrbaitkrystalle und oft auch erheblich gelitten haben.

<sup>4)</sup> Ein konisches seichtes Metallgefäß. Siehe z. B. Lunge-Berl, chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., II. Bd., Metalle außer Eisen von Pufahl S. 563.

368 B. Ježek.

Was das zur Bestimmung des specifischen Gewichtes und für die quantitative Analyse verwendete Material anbelangt, wurden auch verhältnismäßig große Krystalle geopfert um möglichst reines, auch von Spuren von Realgar und Auripigment befreites Material zu gewinnen. Diese Krystalle wurden trocken, sowie dann mit Wasser und Alkohol befeuchtet mit einer feinen Bürste gebürstet, um auch die letzten Spuren des anhaftenden Realgarund Auripigmentstaubes zu entfernen. Zur qualitativen Analyse und bei der Sicherstellung des Verhaltens vor dem Lötrohre, der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel usw., wurden kleinere, weniger reine Krystalle verwendet. Auch die zum Messen bestimmten Krystalle waren oft durch Spuren des Gemisches, in welchem sie eingewachsen waren, verunreinigt, und die strengere Reinigung wurde bei ihnen nicht vorgenommen, um den Glanz der Flächen des ziemlich weichen Minerals nicht zu beschädigen.

Bei der Vorbereitung des Untersuchungsmaterials gewann ich auch eine recht große Zahl von mehr oder weniger guten Realgarkrystallen, welche durch Flächen der an diesem Mineral gewöhnlichsten Formen begrenzt waren.

### Morphologische Eigenschaften.

Vrbait ist rhombisch und gehört höchstwahrscheinlich in die rhombischbipyramidale Klasse. Bei Messungen einiger Krystalle haben sich zwar solche Abweichungen ergeben, daß man aus ihnen auf eine einzige Symmetrieebene schließen könnte, welche in der von mir gewählten Stellung der Brachypinakoidfläche b {040} parallel wäre, bei anderen waren diese Abweichungen so, daß sie auf die Makropinakoidfläche a (100) als einzige Symmetrieebene hinweisen würden, bei den meisten waren die Abweichungen von der rhombischen Symmetrie noch complicierter, sodaß man schließlich keine Symmetrieebene annehmen könnte und unser neues Mineral sogar zur triklin-pedialen Klasse rechnen müßte. Nicht selten war bei den Messungen der Fall zu beobachten, daß von vier Pyramidenflächen, welche eine gleiche Polardistanz von dem in den Pol justierten Pinakoide haben sollten, nur drei gleiches o gehabt haben, die vierte jedoch oft nicht unerheblich aus der normalen Lage herausgerückt war. Hier sind natürlich nur größere, immer mindestens einen Grad betragende Abweichungen gemeint. Doch alle diese Abweichungen sind durch die Unvollkommenheit einiger schembar guter Flächen verursacht, welche oft vermehrte, zersplitterte oder lichthofartige Signale gegeben haben, sodaß die Auffindung des zugehörigen Signales sehr erschwert erscheint oder ganz unmöglich war. Einige Formen waren auch nicht selten durch Vicinalflächen vertreten, welche an anderen Krystallen zusammen mit den Flächen einfacher Symbole vorkamen (besonders Flächen der Formen {111} und {035}). Solche Erscheinungen sind besonders bei eingewachsenen, in der freien Entwicklung durch die Umgebung mehr gehinderten Krystallen bekannt, bei welchen auch größere Abweichungen viel häufiger sind als bei aufgewachsenen, in einem nachgiebigeren Medium entstandenen Krystallen.

Zugunsten der rhombischen Symmetrie spricht auch noch der Umstand, daß die unbeschädigten Krystalle fast ohne Ausnahme alle vorhandenen Formen durch alle zugehörigen Flächen entwickelt haben. An zwei Krystallen war eine scheinbare Hemimorphie nach der Makrodiagonale zu beobachten. Beide Krystalle sind in den Fig. 6 und 7 porträtiert. Diese Entwickelung ist gewiß nur eine zufällige Wachstumserscheinung.

Was die hier gewählte Aufstellung der Krystalle anbelangt, so sei erwähnt, daß nicht nur die größtmögliche Einfachheit der Indices der beobachteten Formen, sondern auch die praktische Seite bei der Justierung der zweikreisig gemessenen Krystalle berücksichtigt wurde. Die beiden Pinakoide a  $\{100\}$  und  $b\{010\}$  fehlen an keinem Krystalle, selten sind jedoch ihre einzelnen Flächen so vollkommen, daß das reflectierte und in den Pol gebrachte Signal einer einzigen Fläche die Richtigkeit der ganzen Messung verbürgen könnte. Wenn man ihre Reflexe bei der Justierung in den Äquator bringt, also bei  $\varrho=90^{\circ}$ , kann man meistens vier reflectierte Signale benutzen und auch bei zersplitterten Signalen leichter die richtigen herausfinden und bei der Justierung verwenden. Deswegen wurden auch die Krystalle so orientiert, daß zur Basisfläche  $e\{001\}$  das nur an einem Krystalle durch zwei kleine Flächen vertretene Pinakoid gewählt wurde.

Die Krystalle sind nach der zwei- und auch nach der einkreisigen Methode, sämtlich am zweikreisigen Goldschmidt'schen Goniometer der neuesten Construction von P. Stoë gemessen worden. Das ausgezeichnete Instrument eignet sich, wegen seiner hervorragenden Optik und auch wegen der Möglichkeit, eine einmal in den Pol gebrachte Fläche ohne Umkleben des Krystalls zu allen anderen Flächen messen zu können, auch für einkreisige Messungen vorzüglich. Die Optik ermöglicht auch das Messen von sehr kleinen, unvollkommenen, gekrümmten und aus der normalen Lage herausgerückten Flächen, wie sie auch nicht selten an dem neuen Minerale vorhanden waren. Alle Messungen sind mit der das Signal ein wenig verkleinernden optischen Combination ausgeführt worden und es wurden ganze Minuten abgelesen.

Die verhältnismäßig besten Signale haben die Flächen der Pyramide  $o\{334\}$  reflectiert, sehr gut und einheitlich waren auch die Signale vieler Flächen des Pinakoides  $a\{100\}$  und auch der Pyramide  $p\{1114\}$ .

Zur Berechnung der Werte  $p_0$  und  $q_0$  und des Axenverhältnisses wurden folgende Messungen verwendet:

	$\varphi$	Q
der Pyramide o{331}	60025'	71024'
	60 36	74 46
	60 34	74 45
	60 21	74 43
	60 22	74 4
	60 36	74 46
	60 25	71 14
	60 22	74 47
Mittelwert =	60027,6'	=71014,5'
	. $\varphi$	Q
der Pyramide p {111}	.\$\psi\$ 60^35'	44030'
der Pyramide $p\{111\}$		44 <sup>0</sup> 30′ 44 30
der Pyramide $p\{111\}$	60035'	
der Pyramide $p\{111\}$	60 <sup>0</sup> 35' 60 49	44 30
der Pyramide p {111}	60 <sup>0</sup> 35' 60 49 60 35	44 30 44 42
der Pyramide $p\{111\}$	60 <sup>6</sup> 35' 60 49 60 35 60 36	44 30 44 42 44 28
der Pyramide p {111}	60 0 35' 60	44 30 44 42 44 28 44 27
der Pyramide p {111}	60 <sup>6</sup> 35' 60 49 60 35 60 36 60 22 60 33	44 30 44 42 44 28 44 27 44 15

Für  $\varphi$  der Grundpyramidenzone wurde  $\varphi = 60^{\circ}30'$  angenommen und aus diesem Werte und dem  $\varrho$  der besten Pyramide  $o\{331\}$   $\varrho = 71^{\circ}15'$  wurde berechnet:  $p_0 = 0.8548, \quad q_0 = 0.4836,$ 

und das Axenverhältnis:

$$a:b:c$$
 0,5659:1:0,4836.

Es sind zwölf Krystalle ganz und bei weiteren 48 Krystallen nur einige Winkel gemessen worden, mit der Lupe sind mindestens 300 Kryställchen untersucht worden, da das ganze Material der chemischen Analyse einer gründlichen Untersuchung unterworfen wurde.

Es sind folgende zehn Formen beobachtet worden:

$$c\{004\}0$$
,  $f\{035\}0\frac{3}{5}$ ,  $q\{442\}\frac{1}{2}$ ,  $r\{434\}43$ .  
 $b\{040\}0\infty$ ,  $e\{024\}02$ ,  $p\{444\}4$ ,  
 $a\{400\}\infty0$ ,  $d\{044\}04$ ,  $o\{334\}3$ ,

In folgendem sind drei Übersichten der zweikreisigen und eine der einkreisigen Messung gegeben:

- 1. Übersicht der Messungen von acht Krystallen in Normalstellung. Im Pol c(004), erster Meridian [004:040].  $\varphi$  und  $\varrho$  haben die gewöhnliche Bedeutung.
- 2. Übersicht der Messungen von sechs Krystallen. Im Pol a(100), erster Meridian [100:010].

 $\varphi_1$  der Brachydomen = Winkel mit b (010), der Pyramiden = Winkel der Brachydomen mit gleicher Verticale mit b (010).

 $\varrho_1$  = Neigungswinkel zum Makropinakoid  $a\{100\}$ .

3. Übersicht der Messungen von vier Krystallen. Im Polb(100), erster Meridian [010:100].

 $\varphi_2$  bei Pyramiden — Winkel der Makrodomen von gleicher Verticale mit a (100).

 $\varrho_2$  = Winkeldistanz zum Brachypinakoid  $b\{010\}$ .

In allen diesen Übersichten sind in die Rubriken »Gemessen« die Mittelwerte der sehr guten und guten Messungen eingetragen, in der Rubrik »Gemessene Grenzwerte« wurden auch weniger gute Reflexe berücksichtigt.

- 4. Übersicht der einkreisigen Messungen.
- 1. Übersicht der Messungen von acht Krystallen. Im Pole(004), erster Meridian [004:040].

		9	P				Q			1 (	Gem	esser	ne Grenzwerte:
	В	er.:	Ge	m.:	Вe	r.:	Ge	m.:			$\varphi$		Q
c(001)	0.0	0'	0.0	0'	0.0	0'	00	0'		0	0 0	7	+ 0013'- 0040'
a (100)	90	0	90	0	90	0	90	0		89043	/_9	$90^{0}26$	<i>'</i> —
b (010)	0	0	0	0	90	0	90	0		0	0 0'	,	
d (044)	0	0	0	0	62	40	62	38	)				62015'-630 0'
e(021)	0	0	0	0	44	3	44	19	} -	+ 0030	/	0030	44 15 -45 0
f(035)	0	0	0	0	16	4.4	16	16	)				15 30 17 20
o (334)	60	30	60	30	74	15	74	44	)				70 26 71 38
p (111)	60	30	60	0	44	29	44	26	}	59 0		62 0	43 30 45 10
q (112)	60	30	60	10	26	9	26	4	j				25 15 27 47
r (131) •	30	$30\frac{1}{2}$	30	34	59	18	59	11					

2. Übersicht der Messungen von sechs Krystallen. Im Pol a (400), erster Meridian [400:040].

	g	71	Q1	Gemessene (	Grenzwerte:
	Ber.:	Gem.:	Ber.: Gem.:	$oldsymbol{arphi}_1$	Q1
e(001)	900 0'	_	900 0' —		
a (400)	0 0		0 0	. <del></del>	_
b (010)	0 0		90 0 —	<u> </u>	
d(044)	27 20	270221	90 0 )	270 0'-27045')	
e(021)	45 57	45 44	90 0 } 900 0'	45 0 -45 45	89030'-90030'
f(035)	73 49	73 44	90 0	72 40 —74 30 J	
o (334)	34 35	34 20	34 30 34 30	32 22 35 0	34 20 34 53
p (111)	64 111	64 35	5 <b>2</b> 25 52 28	63 0 66 0	54 30 53 30
q (442)	76 241	76 12	$67 \ 26\frac{1}{2} \ 67 \ 17$	75 0 77 30	66 30 67 57
r (131)	$34 \ 34\frac{1}{2}$	34 34 .	64 7 64 27		

3. Übersicht der Messungen von vier Krystallen. Im Pol $\bar{b}$  (040), erster Meridian [040:400].

	$\varphi$	2	Qs	3	Gemessene (	Grenzwerte:
	Ber.:	Gem.:	Ber.:	Gem.:	$oldsymbol{arphi}_2$	$\varrho_2$
e (001)	900 0'	_	900 01	and department of the last of	quantita.	_
a (100)	0 0	_	90 0			
b (010)	0 0		0 0			—
d (041)	90 0	900 0'	27 20	27022')		270 0'-27045'
e(021)	90 0	90 0	45 57	45 41	89030'-90030'	45 0 -45 45
f (035)	90 0	90 0	73 49	73 44 )		72 40 74 30
o (331)	21 18½	24 23	62 121	62 4	20 45 21 54	64 24 62 57
p (111)	$49\ 28\frac{1}{2}$	49 49	69 49	69 30	48 40 50 43	68 54 - 71 20
q (112)	66 52	66 38	77 28	77 12	66 7-67 9	76 40 78 50
r (434)	49 $28\frac{1}{2}$	49 46	42 12	42 19		

#### 4. Übersicht der einkreisigen Messungen.

	Berechnet:	Gemessen:	Kantenzahl:
a(100): c(001) =	= 900 0'	900 0'	2
: b (010)	90 0	90 0	8
: 0 (331)	34 30	34 30	20
: p (111)	52 25	52 28	20
: q(112)	$67 \ 26\frac{1}{2}$	67 17	12
: r(434)	64 7	64 27	2
b(010):d(041)	27 20	27 22	8
: e(021)	45 57	45 41	2
: f(035)	73 49	73 44	3
: 0 (334)	$62 \ 12\frac{1}{2}$	62 4	12
: p (444)	69 49	69 30	15
: q (112)	77 28	77 12	8
: r (131)	42 12	42 19	2
o (331) : o (331)	37 30	37 40	8
: o (331)	55 35	55 50	8
: p (411)	26 46	26 36	8
: q (112)	45 6	45 40	8
$p(111):p(1\overline{1}1)$	40 22	40 26	8
$q(442): q(4\overline{4}2)$	25 4	25 14	8
r(131):r(131)	61 38	64 43	4

Die Krystalle sind ziemlich klein, die meisten kaum über 4 mm groß. Die zwei größten haben folgende Dimensionen:  $2,94 \times 1,75$  mm,  $2,92 \times 2,05$  mm. Jeder von beiden wiegt über 60 mg. Das zur quantitativen Analyse verwendete Material wurde nach der Größe der Krystalle in einige

Partien gesondert und die Krystalle abgezählt. Der Vergleich der Zahl mit dem Gewichte der Krystalle illustriert gut ihre Größe. Die zwölf größten (die zwei schon angeführten sind nicht einbezogen) haben 0,272 g gewogen, 50 Krystalle der nächstfolgenden Größe, jeder ca. 4 mm, wogen 0,330 g. Die meisten Krystalle sind, wenn sie nicht bei der Isolierung beschädigt wurden, immer rund herum sehr schön ausgebildet und die vorhandenen Formen fast ohne Ausnahme mit allen zugehörigen Flächen vorhanden.

Die Krystalle sind von zweierlei Habitus: 4) Die Mehrzahl ist nach der Brachypinakoidfläche  $b\,(040)$  tafelig, die Tafeln oft ziemlich dünn aber manchmal auch recht dick. Außer den beiden Pinakoiden  $b\,\{040\}$  und  $a\,\{400\}$ , welche immer vorhanden sind, sind an diesen Krystallen fast ohne Ausnahme auch die drei Pyramiden o, p, q ausgebildet, ziemlich selten das Brachydoma  $d\,\{044\}$ . Der größte Krystall war auch der einfachste, indem er außer von Pinakoidflächen nur noch von Flächen der Grundpyramide p begrenzt war, also eine Combination von b, a, p.

Die dickeren tafelförmigen Krystalle bilden einen Übergang zu dem pyramidalen Habitus; bei ihnen sind die Pyramiden, besonders p, größer ausgebildet, sodaß die einzelnen Grundpyramidenflächen beiläufig dieselbe Ausdehnung haben, wie die Flächen des Brachypinakoids b. Zu diesem Übergangshabitus kann man auch die beiden scheinbar hemimorph ausgebildeten Krystalle rechnen, welche die flächenreichsten waren und in Fig. 6 und 7 porträtiert sind.

2) Etwas weniger häufig sind pyramidale Krystalle mit vorwaltender Grundpyramide p. Sie sind ohne Ausnahme Combinationen der Formen  $a,\ b,\ o,\ p,\ q,\$ zu welchen sich seltener noch das steile Brachydoma  $d\{044\}$  gesellt.

Was die auf der Taf. X abgebildeten Krystalle anbelangt, bemerke ich, daß die drei tafeligen Krystalle (Fig. 4, 2, 3) und der eine pyramidale (Fig. 4) nur darin ein wenig idealisiert sind, daß in Wirklichkeit einige Pyramidenflächen etwas größer zu sein pflegen als die Nachbarflächen derselben Form. Besonders oft kann man diese Erscheinung bei den Pyramiden q {142} und o {331} beobachten. In Fig. 5 ist diese ungleichmäßige Ausdehnung der Pyramide q {142} wiedergegeben; oben sind die Flächen {112}, {112}, unten {142} und {142} größer. In Fig. 6 und 7 sind die beiden scheinbar hemimorphen Krystalle porträtiert. Fig. 6 ist so gezeichnet, daß die Makrodiagonale b senkrecht steht und die Brachydiagonale a von links nach rechts verläuft; alle übrigen Figuren sind in der normalen, der angenommenen Orientierung entsprechenden Stellung gezeichnet. In der gnomonischen Projection, Fig. 8, sind die immer vorhandenen Formen durch schwarze Kreise, die selteneren und sehr seltenen Formen durch Ringelchen gekennzeichnet.

374 B. Ježek.

#### Bemerkungen zu einzelnen Formen.

Die beiden Pinakoide a und b sind immer vorhanden, dagegen die Basis  $c\{004\}$  außerordentlich selten. Sie war nur an einem einzigen Krystall (Fig. 6) in Form von zwei schmalen, das Signal schlecht reflectierenden Flächen ausgebildet. Das Brachypinakoid  $b\{040\}$  hat an den tafeligen Krystallen die ausgedehntesten Flächen, welche immer wenigstens Spuren einer Streifung nach der Richtung der Brachydiagonale a aufweisen. Diese Streifung ist nie scharf, fast immer jedoch am Goniometer störend bemerkbar, da die Fläche am häufigsten zwei, manchmal auch eine ganze Reihe von Signalen in der Zone [040:004] reflectiert. Das Makropinakoid  $a\{100\}$  ist gewöhnlich auch bei den pyramidalen Krystallen kleiner als das Brachypinakoid, oft sehr glatt und glänzend und reflectiert manchmal ein vorzügliches Signal.

Von den Brachydomen ist nur  $d\{044\}$  häufiger und wurde an zusammen fünf tafeligen sowie pyramidalen Krystallen beobachtet. Obzwar seine Flächen fast immer nur sehr klein sind und unter der Lupe nur als glänzende Dreieckchen oder schmale Facetten erscheinen, haben sie in der Regel ein einheitliches und scharfes Signal geliefert. Die beiden Brachydomen  $e\{021\}$  und  $f\{035\}$  waren zusammen mit der Basis und dem erwähnten d nur an einem einzigen Krystalle (Fig. 6) Nr. 2 ausgebildet. Das Brachydoma e war durch nur zwei sehr schmale, f dagegen durch vier sehr ausgedehnte, dafür aber schlecht ausgebildete Flächen vertreten. Diese letzteren haben ein ganzes Band von Signalen in der Zone [010:001] reflectiert und es wurde auf ein isoliert in diesem Lichtbande auftretendes Signal eingestellt nach der Regel, daß in der unmittelbaren Nähe der Reflexe der typischen Formen ein solches Lichtband unterbrochen zu sein pflegt. An der Stelle, wo das Signal der nahen und wahrscheinlicheren Form {012} sein sollte, konnte kein schärferes Lichtzeichen oder eine Unterbrechung des Lichtbandes wahrgenommen werden.

Von den Pyramiden ist immer p {444} die ausgedehnteste, ihre Flächen jedoch oft wie gebrochen oder geknickt, am häufigsten in zwei, manchmal auch in mehrere Partien. Sie reflectiert dann oft ganze Gruppen von Signalen, aus welchen das richtige nicht herauszufinden ist. Sehr häufig war die Knickung in zwei Partien, von welchen die eine ein Signal mit  $\varrho=$  ca. 44030′, wie für {444} aus den Elementen berechnet, die zweite oft ein noch besseres Signal mit  $\varrho=$  ca. 420 reflectiert hat. Die Pyramide q {442} ist immer durch kleinere Flächen vertreten, reflectiert oft recht unvollkommen und gibt manchmal aus der normalen Lage nicht unerheblich herausgerückte Signale. Die vollkommensten Flächen hat o {334}, obschon auch bei ihr größere Abweichungen von den berechneten Werten nicht sehr selten sind. Die Brachypyramide r {434} war nur an einem

einzigen in Fig. 7 abgebildeten Krystall (Nr. 30) mit zwei meßbaren Flächen vorhanden. An demselben Krystall war noch eine äußerst schmale, nur unter der Lupe bemerkbare Facette vorhanden, welche gar kein Signal reflectiert hat und auch für eine Schimmermessung ungeeignet war. Sie ist in der Figur nicht eingezeichnet und lag an der Stelle, wo {131} ausgebildet sein könnte. Die beiden Flächen dieser Pyramide waren recht gut und ihre Messungen stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein.

#### Physikalische Eigenschaften.

Das Studium der physikalischen Eigenschaften des Vrbaits war durch ungenügende Menge des Untersuchungsmaterials besonders aber durch die Kleinheit der Krystalle sehr erschwert, sodaß nur einige Eigenschaften und darunter die meisten nur annähernd sichergestellt werden konnten.

Es wurde eine ziemlich gute Spaltbarkeit nach der Brachypinakoidfläche  $b\,(040)$  beobachtet, und die bei der Isolierung zufällig entstandenen Spaltflächen haben recht gut ein einheitliches Signal reflectiert, besser als die meisten natürlichen b-Flächen. Die Krystalle sind recht brüchig, der Bruch uneben, ein wenig muschelig.

Die Vrbaitkrystalle ritzen Kalkspat, jedoch nicht mehr Flußspat, welcher auf ihren Brachypinakoid- und Grundpyramidenflächen einen merklichen Ritz hinterläßt. Es kommt also dem Vrbait nach der Mohs'schen Härteskala die Stufe 3,5 zu.

Das specifische Gewicht wurde mit zwei Gewichtsmengen nach zwei Methoden bestimmt:

Methode:	Temperatur:	Gewicht:	Spec. Gewicht:
1) Pyknometrisch	25° C.	0,272 g	5,271
2) Hydrostatisch in einer Platinspir	ale 25	0,272	5,333
3) Pyknometrisch	22	0,458	5,302

Das Mittel aus beiden Bestimmungen mit 0,272 g ist zufällig auch genau 5,302. Das specifische Gewicht des Vrbaits ist also 5,3.

Der Glanz der glänzenden Flächen ist halbmetallisch bis metallisch, die rauheren haben einen Fettglanz. Die Farbe der meisten, besonders der größeren Krystalle ist sehr dunkel, bläulich grauschwarz, bei einigen mit einem rötlichen Schein. Diese größeren Krystalle haben eine der des Pyrargyrits ähnliche Farbe. Die sehr kleinen Krystalle und die frischen Bruchstüche sind dunkelrot, in der Farbe dem Proustit ähnlich, und an den Kanten rot durchscheinend. Die größeren dunklen Krystalle sind fast ganz undurchsichtig.

Der Strich ist ziemlich hellrot mit einem gelblichen Stich und erinnert am meisten an den Strich des Proustits, von welchem er jedoch durch 376 B. Ježek.

seine hellere Farbe und besonders durch den charakteristischen gelblichen Stich leicht zu unterscheiden ist.

Die optischen Eigenschaften konnten vorläufig wegen der ungenügenden Größe der Krystalle und der Schwierigkeiten bei der Herstellung von Präparaten nicht sichergestellt werden. Es wurde nur eine gerade Auslöschung an den größten Flächen eines Pinakoids bestimmt, welches dann als  $b\{010\}$  angenommen wurde.

#### Chemische Eigenschaften.

Die chemische Untersuchung des Vrbaits hat Herr Dr. Franz Křehlík unternommen, hier führe ich nur die Resultate der quantitativen Analyse an und weise im übrigen auf die folgende Abhandlung von Křehlík (s. S. 379) hin.

Die chemische Zusammensetzung des Vrbaits kann man durch folgende Formel ausdrücken:  $TlAs_2SbS_5$ .

Unser neues Mineral ist also ein Thallosalz der metatrisulfarsenigen Säure  $HAs_3S_5$ , in welcher ein Atom As durch Sb ersetzt ist.

Die Resultate der Analyse von Krehlík stimmen recht gut mit den aus der angeführten Formel berechneten Werten überein:

	Berechnet:	Gefunden:
Tl	$32,46^{0}/_{0}$	$29,52^{0}/_{0}$
As	23,65	24,06
Sb	18,92	18,34
S	25,27	25,20
Fe	_	1,85
	100,000/0	98,97 0/0

Was die Stellung unseres neuen Minerals in dem anerkanntesten krystallographisch-chemischen mineralogischen System von Groth<sup>1</sup>) anbelangt, gehört es in die 4. Gruppe der Sulfarsenite, in welcher das Verhältnis  $As_2S_3:RS$  größer als 4 ist. Beim Vrbait ist dieses Verhältnis 3:4, und es ist unser Mineral das erste chemisch, sowie krystallographisch genau definierte Glied dieser Gruppe.

Selbständige Thalliumminerale sind in der Natur ziemlich selten und ihre Reihe recht kurz. Vor 20 Jahren war der Crookesit das einzige Thalliummineral, und heute ist Vrbait erst das vierte Glied dieser Reihe, welche erst in den letzten Jahren durch neue Funde vermehrt wurde. Als selbständige Thalliumminerale sind heute bekannt: Crookesit (Cu, Tl, Ag)<sub>2</sub>Se von Skrikerum in Schweden (Nordenskiöld 1866), Lorandit,

<sup>4)</sup> P. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien usw. 1898, 4. Aufl., 32. Tableaux systématiques des minéraux, Genève 1904, 30.

Vrbait. Rhombisch.

	0,8548	= 0,4836	g	0	8	*	0,2902	0,9674	1,9347	0,4940	0,9824	2,9459	1,6848
	$p_0 = 0$	$= 0\overline{b}$	20	0	8	0	0,2902	0,9674	1,9347	0,2418	0,4836	4,4508	1,4508
	$a_0 = 1,1702$	2,0668	8	0	^	8	0	۸	^	0,4274	0,8548	2,5644	0,8548
	$\alpha_0 = 0$	$p_0 = 0$	u	00 00	0 06	0 0	16 11	44 3	62 40	12 32	20 11	27 471	87 74
	9,9318645	9,6844863	åen	00 00	*	0 06	0 0	*	A	22 331	37 35	55 30	80 80 80
	$\log p_0 = 9$	$\log q_0 = 9$	70	00 00	0 06	0 0	16 11	6 44	62 40	13 352	25 481	55 25	88 80 80
renomination.		<u> </u>	us,	00 00	A	0 06	0 0	^	А	23 8	40 34 2	68 411	40 342
. 101	= 0,0682534	$\log b_0 = 0.3455437$		00 00	0 06	A	46 44	44 3	07 79	6 98	67 77	71 15	59 18
	$\log a_0 =$	log bo	ф	1	,0 00	0 06	0 0	A	A	08 09	A	A	30 30 3
	9,7527397	9,6844863	Naumann	$d_0$	$\infty \check{p} \infty$	∞ <u>F</u> ⊗	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	2 P ∞	$^4 \check{p} \infty$	$\frac{1}{2}P$	Ь	3 <i>P</i>	3 <del>V</del> 3
	$\log a = 9$ ,	$\log c = 9$	Miller	004	010	400	035	024	041	4 20	111	334	134
			Gdt.	0	8	8	0 6/13	0.2	50	<b>~</b> (p1	-	ന	60
	0,5659	= 0,4836	Buch- stabe	o	9	8	4	0	q	б	d	0	8
	a = a	0	N.	-	67	ന	4	ಬ	9	7	90	<b>o</b>	10

monoklin,  $TlAsS_2$ , von Allchar (Krenner 1894), Hutchinsonit, rhombisch,  $(Tl, Ag, Cu)_2S.As_2S_3 + PbS.As_2S_3$ , vom Binnental (Smith und Prior 1907) und Vrbait, rhombisch,  $TlAs_2SbS_5$ , von Allchar (Ježek 1912).

Auf S. 377 füge ich eine Tabelle, enthaltend alle Werte von Goldschmidt's »Winkeltabellen« und nachstehend eine Übersicht der am Vrbait sichergestellten Eigenschaften bei.

#### Vrbait.

Rhombisch bipyramidal, ein Thallosalz der Säure  $HAs_3S_5$ , in welcher ein Atom As durch ein Atom Sb ersetzt ist. Es kommt ihm die chemische Formel  $TlAs_2SbS_5$  zu. Axenverhältnis = 0,5659:1:0,4836. Kommt nur in eingewachsenen, fast immer ringsum sehr gut ausgebildeten Krystallen von tafeligem (nach b) oder pyramidalem Habitus vor, und die Messungen haben folgende Formen ergeben: c {001}, b {010}, a {100}, d {041}, e {021}. f {035}, o {331}, p {111}, q {112}, r {131}. Spaltbarkeit recht gut nach b {010}, Bruch uneben, etwas muschelig, Härte 3,5, spec. Gewicht 5,3. Die Farbe der größeren undurchsichtigen Krystalle ist grauschwarz, kleinere Krystalle und frische Bruchstücke sind dunkelrot und dabei an den Kanten rot durchscheinend. Glanz halbmetallisch bis metallisch, Strich hellrot mit einem Stich ins Gelbliche. Eingewachsen in einem Gemenge von körnigem Realgar und blätterigem und erdigem Auripigment von Allchar in Macedonien. Wurde zu Ehren des hervorragenden Mineralogen Professor Dr. Karl Vrba in Prag benannt.

## XXV. Chemische Untersuchung des Vrbaits.

Von

#### Fr. Krehlik in Prag.

(Mit 4 Textfigur.)

Zur Analyse und der sonstigen chemischen Untersuchung des von B. Ježek beschriebenen neuen Minerals »Vrbait«, wurde vollkommen reines Material, Kryställchen und Krystallbruchstücke verwendet.

Der Vrbait ist vor dem Lötrohr sehr leicht schmelzbar, färbt die Flamme schön smaragdgrün (Tl) und verbreitet dabei einen merklichen Knoblauchgeruch. Auf Kohle gibt er einen weißen flüchtigen Beschlag, mit Cyankali und Soda ein Antimonkügelchen.

Im Kölbchen erhitzt gibt das Mineral ein aus weißen und roten Ringen bestehendes Sublimat, welches nach längerem Erhitzen zuerst rot, dann schwarz wird und nach der Abkühlung wieder die rote Farbe annimmt. Im offenen Röhrchen setzt sich ein weißes krystallinisches Sublimat von  $As_2O_3$  ab, wobei sich ein Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar macht; im Kölbchen und Röhrchen bleibt eine schwarze Schmelze zurück. Mit einer Cyankali- und Sodamischung gibt der Vrbait im Kölbchen einen Arsenspiegel.

Das Mineral ist in Königswasser und in Salpetersäure leicht löslich, beim Erwärmen wird Schwefel abgeschieden. Salzsäure zersetzt es nicht, wohl aber warme concentrierte Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel. Alkalische Laugen zersetzen es nur teilweise, und es bleibt immer ein grauschwarzer Rest zurück; aus diesen Laugenlösungen wird durch Salzsäure ein dunkelgelber flockiger Niederschlag gefällt.

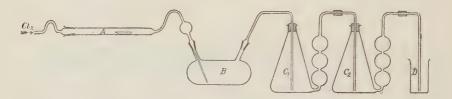
Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Arsen, Antimon, Thallium, Eisen und Schwefel.

Das fein gepulverte und bei 1050 C. getrocknete Mineral wurde in einem Porzellanschiffehen abgewogen und nach der Jannasch'schen Methode

380 Fr. Křehlík.

durch einen Chlorstrom in dem in nachstehender Figur abgebildeten Apparate zersetzt.

Das Chlor wurde durch tropfenweise Einwirkung von concentrierter Salzsäure auf Kaliumpermanganat bereitet, durch eine Waschflasche und



einige mit zweckmäßigen Absorptionsreagentien gefüllte U-Röhrchen geleitet und so gereinigt und getrocknet.

Die Reaction verlief in der Verbrennungsröhre A anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur; diese wurde später durch einen aufgesetzten elektrischen Ofen allmählich bis 430°C. gesteigert und bis zur Beendigung der Reaction auf dieser Höhe erhalten.

Die Verbrennungsproducte trennten sich nach ihrer Flüchtigkeit, sodaß im Schiffchen, teilweise auch in der Verbrennungsröhre Thallichlorid und Eisenchlorid zurückblieb, während die flüchtigeren Arsen-, Antimon-, Schwefel-, und teilweise auch Eisenchloride in eine bis zu  $\frac{2}{3}$  mit destilliertem und mit Salzsäure angesäuertem Wasser gefüllte Vorlage überdestilliert haben oder erst in den Volhard'schen Waschslaschen  $C_1$  und  $C_2$  aufgefangen wurden. Das überschüssige Chlor wurde in dem mit Kalilaugelösung gefüllten Becherglase D absorbiert. Nach ca.  $2\frac{4}{3}$  Stunden war die Reaction beendet.

Die Verbrennungsröhre wurde dann in der unteren Biegung angeritzt, durch eine glühende Glasperle abgesprengt und der schwerflüchtige Rest im Schiffchen und in der Röhre in warmer Salpetersäure (4:4) gelöst. Die Lösung enthielt ein Thallisalz, welches in ein Thallosalz reduciert werden mußte. Aus der Lösung wurde auf dem Wasserbade die Salpetersäure durch Abdampfen vertrieben, der abgedampfte Rest in warmen Wasser aufgenommen und eine wässerige Lösung schwefeliger Säure zugesetzt. Nach fast zweistündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde das überflüssige Schwefeldioxyd durch mäßiges Erwärmen vertrieben, die Flüssigkeit durch Ammoniak neutralisiert und das Thallium nach der Methode von Baubigny¹) bestimmt. Aus dem Filtrat wurde der zum Auswaschen verwendete Alkohol durch Abdampfen beseitigt und dann das Eisen nach vorhergegangener Oxydation durch Salpetersäure in Form von Eisenhydroxyd gefällt.

<sup>4)</sup> Siehe Classen's Anal. Chemie.

Aus den in der Vorlage B und in den beiden Waschflaschen  $C_1$  und  $C_2$  vorhandenen Lösungen wurde Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Sulfide abfiltriert, im Filtrat das noch vorhandene Eisen als Hydroxyd gefällt und dem größeren Teile zugerechnet.

Die Sulfide des Arsens und Antimons wurden mit Salzsäure nach Zugabe von wenig Kaliumchlorat so lange erwärmt, bis alles Chlor vertrieben wurde. Diese Lösung wurde dann in einen Fractionskolben gebracht und Arsen vom Antimon durch Destillation der salzsauren Lösung im Chlorwasserstoffgasstrome nach der Methode von Fischer-Hufschmidt<sup>1</sup>) getrennt. In der im Fractionskolben zurückgebliebenen Lösung wurde das Antimon als Antimontrisulfid bestimmt.

Aus dem Destillate wurde durch Schwefelwasserstoff Arsentrisulfid gefällt, der Niederschlag auf einem Platinsiebe abfiltriert, in möglichst geringer Menge einer verdünnten Kaliumhydroxydlösung aufgelöst und diese Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Das Arsenit wurde durch Bromwasser zu einem Arsenat oxydiert, aus welchem dann unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln Arsenpentasulfid gefällt wurde.

Der Schwefel wurde zuerst in einem anderen Teil der Probe, welcher für die qualitative Analyse vorbereitet, nicht absolut rein war, bestimmt. Dem fein gepulverten, bei 405°C. getrockneten Material wurde rauchende Salpetersäure tropfenweise zugeführt, sodaß aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wurde. Die abgeschiedene Antimonsäure wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rest nochmals mit Salzsäure eingedampft und so viel warmes Wasser zugesetzt, daß sich das Thallochlorid gelöst hat.

Die Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure in der Form von Baryumsulfat bestimmt. Im Filtrat wurde zum zweitenmal das Eisen bestimmt. Der Schwefel wurde dann noch einmal mit einer sehr reinen Probe von Vrbait nach der Methode von Fresenius durch trockene Oxydation mit Soda und Salpeter bestimmt.

Die Daten der quantitativen Analysen des Vrbaits sind:

- I. 0,3038 g Substanz lieferte 0,1455 g Thallojodid, welche Menge 0,0897 g Thallium entspricht.
  - 0,3038 g ergab 0,0080 g Eisenoxyd, entsprechend 0,0056 g Eisen.
  - 0,3038g lieferte 0,0780g Antimontrisulfid, entsprechend 0,0557g
  - 0,3038 g ergab 0,4543 g Arsenpentasulfid, entsprechend 0,0731 g Arsen.

<sup>1)</sup> Siehe Classen's Anal. Chemie.

II. 0,2417 g lieferte 0,4181 g Baryumsulfat, entsprechend 0,0574 g Schwefel.

0,2417 g ergab 0,0070 g Eisenoxyd, entsprechend 0,0049 g Eisen.

III. 0,1640 g lieferte 0,3010 g Baryumsulfat, entsprechend 0,0413 g Schwefel.

Die Resultate der Analysen des Vrbaits sind in 0/0:

	I.	II.	III.
Tl	29,52		
Sb	18,34		
As	24,06		-
S		23,75	25,20
Fe	1,85	2,03	-

Da bei der Analyse II der Schwefel in einem für die qualitative Analyse vorbereiteten, nicht vollkommen reinen Material bestimmt wurde, ist diese Bestimmung bei der Berechnung der procentualen Zusammensetzung nicht berücksichtigt worden, desgleichen ist auch auf das Eisen, das wohl nur eine Verunreinigung des Analysenmaterials ist, keine Rücksicht genommen. Welche Eisenverbindung den Vrbait verunreinigt, ist schwer zu entscheiden; in Betracht können hauptsächlich Pyrit, Markasit und Arsenopyrit kommen.

Die procentuale Zusammensetzung des Vrbaits und das Molekularverhältnis ist:

$$Tl$$
 29,52 0,1447 oder 1,00 Sb 48,34 0,1528 > 1,05 As 24,06 0,3209 > 2,21 S 25,20 0,7857 > 5,43 Fe 4,85 (0,0331) > --

Dieses Verhältnis entspricht der Formel  $TlAs_2SbS_5$ , es ist also der Vrbait ein Thallosalz der Säure  $HAs_3S_5(3H_3AsS_3-4H_2S)$ , in welcher ein Atom Arsen durch ein Atom Antimon ersetzt ist, und es kommt also dem Mineral folgende Structurformel zu:

$$\begin{array}{c|c}
As & S \\
Sb & -S - Tl \\
As & S
\end{array}$$

Die gefundenen Werte stimmen gut mit den aus der Formel  $TlAs_2SbS_5$  berechneten Zahlen überein:

	Berechnet:	Gefunden:
Tl	32,45	29,52
Sb	18,94	18,34
As	23,64	24,06
S	25,27	25,20
	100,00	97,12

Bei der Analyse ist demnach weniger Thallium und Antimon, dagegen mehr Arsen gefunden worden, als die theoretische Zusammensetzung verlangt. Dies kann man auf Rechnung der oberflächlichen Verunreinigung und fremder Einschlüsse setzen.

Zum Schluß danke ich bestens Herrn Hofrat Dr. K. Vrba für die liebenswürdige Überlassung des Untersuchungsmaterials, Herrn Prof. Dr. B. Brauner, Director des chemischen Institutes der böhmischen Universität in Prag, für die Erlaubnis diese Arbeit in seinem Institute auszuführen, sowie die nötigen Hilfsmittel benutzen zu dürfen und Herrn Dr. J. Švéda für manchen Rat bei der Arbeit.

## XXVI. Auszüge.

1. G. Bruni und D. Meneghini (in Padua): Bildung und Zersetzung von Mischkrystallen zwischen Alkalinitraten und Nitriten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1909, 64, 193—199).

Aus der Ermittelung von Abkühlungscurven gemischter Schmelzen von  $NaNO_3$  und  $NaNO_2$  wird gefolgert, daß beide Salze miteinander isomorphe Mischkrystalle bilden unter Auftreten einer Lücke zwischen den beiden Reihen (Nitrattypus und Nitrittypus der Mischkrystalle). Aus gemischter wässeriger Lösung erscheinen beide Salze rein nebeneinander. Die Lösungswärme der rasch gekühlten Mischungen und jene mechanischer Gemenge wurden als verschieden gefunden und die Differenz wäre gleich der Bildungswärme der festen Lösungen. Bei langsamerer Abkühlung wurden andere Werte gefunden, was im Sinne einer partiellen Entmischung der festen Lösungen gedeutet wurde.

Ref.: B. Goßner.

2. W. Biltz (in Clausthal): Nachtrag zu der Mitteilung über das Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagerstätten (Ebenda 64, 215—217).

Die allgemeine Verbreitung von Ammoniak auf Salzlagern und das localisierte Vorkommen von Nitrat in den Salzthonen, ergibt sich aufs neue aus der Untersuchung von Proben aus Schönebeck. Es wurde ferner durch Rechnung ermittelt, daß durch Auflösen der Salzlagerstätte zu entsprechender normaler Meerwasserconcentration ein Meerwasser mit  $0,056~{\rm mg}~NH_3$  sich ergäbe, während die heutigen Meere nach den neueren Untersuchungen in den verschiedensten Tiefen und Breiten  $0,05~{\rm mg}$  enthalten.

3. W. Biltz und E. Marcus (in Clausthal i. H.): Über das Vorkommen von Kupfer in dem Staßfurter Kalisalzlager (Ebenda 1909, 64, 236—244).

Der Kupfergehalt der verschiedenen Schichten ist nicht stark verschieden und beträgt etwas über 0,1 mg auf 200 g Salz; nur im Salzthon wurden Werte bis zu 1,29 mg beobachtet. Reicher an Kupfer erwies sich grauer Salzthon aus Salzmünde (2,90 mg) und Stücke aus dem unteren Zechstein (35,0 mg).

Ref.: B. Goßner.

4. E. Lehmann (in Danzig): Krystallform von  $\beta$ -Cincholoiponsäurechlorhydrat (Ber. d. d. chem. Ges. 1909, 42, 633).

Schmelzpunkt 1920-1940.

Rhombisch-bisphenoidisch.

$$a:b:c=0.8681:1:0.7752$$
1).

Die von A. Wohl und R. Maag nach verschiedenen Methoden erhaltenen Krystalle des d- und l- $\beta$ -Cincholoiponsäurechlorhydrates sind meist kurze Prismen  $m\{110\}$ , in Combination mit  $n\{h\,k\,0\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ ; bisweilen tafelig nach  $a\{100\}$ .

Berechnet: Beobachtet:

$$m: m = (110): (1\overline{1}0) = n: n =$$
 $r: r = (101): (\overline{1}01)$ 
 $q: q = (011): (0\overline{1}1)$ 
 $80^{\circ}30' - 83^{\circ}24'$ 
 $61 30 - 62 32$ 
 $83 16 - 83 45$ 
 $75^{\circ}34'^{\circ}1$ 
 $75^{\circ}34'^{\circ}1$ 
 $73 52 - 75 32$ 

Ebene der optischen Axen ist b {0+0}; Doppelbrechung negativ; Dispersion der Axen stark;  $\varrho < v$ .

Die Ätzfiguren auf den Flächen von {110}, mit Alkohol erhalten, erscheinen unsymmetrisch.

5. O. Hauser und L. Finkh (in Berlin): Über Plumboniobit (Ebenda 2270-2274).

Drei verschiedene Analysen der neuen Mineralspecies ergaben:

	I	II.		III.	
$Nb_2O_5$	46,15	47,00		46,03	)
$Ta_2O_5$	1,18 ∫	41,00		1,20	J
$TiO_2$	4,20	1,42		0,90	
$UO_2$	13,72	13,74		13,60	
$Y_2O_3$	14,26	14,51		14,12	
PbO	7,62	7,08		7,55	
FeO	5,70	6,33		5,15	
CaO	3,05	3,11		2,84	
$H_2O$	6,38				
$N_2$ , He	0,22	6,51	(Glühverlust)	6,23	(Glühverlust)
$CO_{2}$	0,19				,

Außerdem fanden sich noch in Spuren oder ganz geringen Mengen  $SnO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CuO, MnO.

Nach den daraus sich berechnenden Verhältniszahlen wird der Plumboniobit als Pyroniobat aufgefaßt, etwa als Mischung der beiden Moleküle

$$\left\{\begin{array}{l} \prod\limits_{\substack{R_2\\\text{III}\\R_4(Nb_2O_7)_3}}^{\text{II}} \right\} \text{ wobei} \quad \prod\limits_{\substack{R\\\text{III}\\R}}^{\text{II}} = \textit{Fe, Pb, Ca, UO} \\ \prod\limits_{\substack{R\\R}} = \textit{Y, Yb, Gd, Al} \end{array}\right.$$

Das Mineral stammt aus Glimmergruben bei Morogoro (Deutsch-Ostafrika)

<sup>1)</sup> Vom Ref. berechnet auf Grund der in der Tabelle angeführten Mittelwerte aus den im Original angegebenen Grenzwerten.

und tritt neben großen Glimmerplatten, Uranpecherz und Uranocker in Granitpegmatiten auf. Es ist dunkelbraun bis schwarz, im Dünnschliff braun durchsichtig und amorph. Spec. Gew. 4,801—4,813; Härte 5—5½; Bruch muschelig;
Strich lederbraun.

6. A. Gutbier und M. Rieß (in Erlangen): Krystallform von Iridiumund Osmiumdoppelhalogeniden (Ber. d. d. chem. Ges. 1909, 42, 3905 bis 3912 und 4239—4243).

Die folgenden Doppelsalze krystallisieren kubisch in Oktaëdern:

 $\begin{array}{lll} {\rm Ammoniumhexachloroirideat} & IrCl_6\,(NH_4)_2 \\ {\rm Kaliumhexachloroirideat} & IrCl_6\,K_2 \\ {\rm Rubidiumhexachloroirideat} & IrCl_6\,Rb_2 \\ {\rm C\ddot{a}siumhexachloroirideat} & IrCl_6\,Cs_2 \\ \end{array}$ 

und ebenso die entsprechende Hexabromoirideate und Hexachloroosmeate.

Ref.: B. Goßner.

7. H. Steinmetz (in München): Krystallform von Merkuri-tribrom-äthylenid Hg(CBr: CBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ebenda 4233).

Monoklin-prismatisch.

 $a:b:c=1,4829:1:0,5637; \quad \beta=1050.29'.$ 

Die von K. A. Hofmann und H. Kimreuther aus Chloroform erhaltenen Krystalle sind vorwiegend Prismen m {440}, in Combination mit q {044}; selten und schmal ist a {100}. Zwillinge nach a {100}.

					Berechnet:	Beobachtet:
m	:	m	=	$(110):(\overline{1}10)$	= '-	*69057'
q	:	q	=	$(011):(0\overline{1}1)$		*57 2
q		m	-	$(011):(\overline{1}10)$	_	*75 6
q	:	m	=	(410):(044)	$\mathbf{58^052}'$	58 52
m	•	σ (Spaltfläche)		$(110):(20\overline{1})$	74 50	74 42
q	0 4	σ .	=	$(011):(\overline{2}01)$	49 42	49 9

Spaltbarkeit nach  $\sigma$  {20 $\overline{1}$ }.

Die Auslöschungsrichtung auf  $m\{110\}$  ist gegen die e-Axe unter  $13\frac{1}{2}^0$  geneigt. Ref.: B. Goßner.

8. 0. Hauser und F. Wirth (in Charlottenburg): Die Erden der Euxenite (Ebenda 4443-4447).

Um die Vergesellschaftung der seltenen Erden in den Euxeniten, bezw. Polykrasen kennen zu lernen, wurden vier Vorkommen: 4) Eitland, 2) Arendal. 3) Sätersdal, 4) Südkarolina mit den Ergebnissen auf S. 387 oben analysiert.

Von Einfluß auf die Art der Erden ist der Gehalt an Titan und Tantal. Mit zunehmendem Titangehalt steigt unter den Yttererden die Menge Holmium und Dysprosium, ebenso nehmen zu Ytterbium und Skandium. Von den Ceriterden fehlen Samarium und Praseodym vollständig in den an Titansäure reichen Euxeniten; Mineral Nr. 4 dagegen enthält reichlich Samarium. Zirkonerde findet

	4. (Euxenit):	2. (Euxenit):	3. (Polykras):	4.
$Nb_2O_5$	29,00	~ 20.04	20 70	28,20
$Ta_2O_5$	1,01	30,24	30,72	9,35
$TiO_2$	24,43	26,45	31,45	17,45
$UO_2$	5,64	5,28	5,49	7,94
$ThO_2$	4,60	3,20	3,80	2,04
$Y_2O_3$	27,32	28,47	25,42	22,04
$Ce(Sa, Di)_2O$	3 2,45	2,05	2,58	6,93
FeO	1,37	1,89	4,94	2,04
CaO	0,85	0,97	0,66	-
PbO	0,43		0,46	0,96
Glühverlust	2,87	2,01	3,88	2,21

Außerdem sind in geringen Mengen anwesend SnO2, WO3, Al2O3, MgO.

sich niemals in Euxeniten, während die Existenz einer Euxenerde noch eine offene Frage ist.

Ref.: B. Goßner.

9. C. Täuber (in Breslau): Krystallform des neutralen Strychninracemates und des neutralen d-Strichnintartrates (aus: A. Ladenburg, über partielle Racemie. Annalen der Chemie 1909, 364, 227-271).

Neutrales Strychninracemat  $2C_{21}H_{22}N_2O_2$ .  $C_4H_6O_6$ .  $6\frac{1}{2}H_2O$  (l. c. 234). Schmelzpunkt 2220. Spec. Gewicht 4,366.

Monoklin.  $a:b:c=1,7174:1:0,7946; \beta=93010'.$ 

In der Richtung der b-Axe verlängerte Prismen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $e\{10\overline{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{130\}$ ,  $\omega\{11\overline{1}\}$ ,  $y\{32\overline{1}\}$  und  $x\{33\overline{2}\}$ . Zwillingsbildung (ohne nähere Angaben über die Art des Gesetzes).

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  vollkommen, etwas weniger nach  $epprox \{107\}$ . Ebene der optischen Axen senkrecht zu  $epprox \{107\}$ .

Neutrales d-Strychnintartrat  $2C_{21}H_{22}N_2O_2$ . d- $C_4H_6O_6$ .  $7H_2O$  (l. c. 234). Schmelzpunkt 228°. Spec. Gew. 1,432.

Monoklin.  $a:b:c=2,7769:1:1,0897; \beta=92049'.$ 

Die in der Richtung der b-Axe etwas verlängerten Krystalle sind Tafeln nach  $a\{100\}$ , mit den weiteren Formen  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $l\{230\}$ ,  $e\{10\overline{1}\}$ ,  $\sigma\{20\overline{1}\}$ . Zwillingslamellen wurden beobachtet.

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  vollkommen.

Doppelbrechung stark. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Ref.: B. Goßner.

10. K. Heydrich (in Jena): Krystallform des Cinchoninons C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> (aus: P. Rabe, zur Kenntnis der Chinaalkaloide IX. Annalen der Chemie 4909, 364, 330—352).

Schmelzpunkt 1260-1270. Spec. Gewicht 1,226.

Rhombisch-bisphenoidisch.

a:b:c=0,4582:1:0,4450 (l. c. 341).

Das Keton war zum Teil aus Cinchonin, zum Teil aus Cinchonidin dargestellt und aus Äther krystallisiert. Von der letzteren Darstellung lagen nur unvollkommene Krystalle vor. Die Krystalle der ersten Darstellungsweise waren dicke Tafeln der Combination  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{331\}$ ,  $y\{335\}$ ,  $z\{337\}^1$ ,  $t\{031\}$ .

			Berechnet:	Beobachtet:
0	: c =	= (444):(004)		*73°58½′
		= (111): (111)	**************************************	*58 12
		= (334) : (004)	84038'	84 38
y	: c =	= (335):(001)	64 22	64 42
%	: c =	= (337):(001)	56 9	56 4
t	: c =	= (031):(001)	77 1	77 11

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  vollkommen, nach  $m\{110\}$  unvollkommen.

Die Ätzfiguren auf {001} besitzen ein Seitenpaar, parallel einer Kante [001:410] und ein zweites parallel der Zonenaxe [100].

Ebene der optischen Axen ist  $c\{001\}$ , erste Mittellinie die b-Axe. Brechungsindices und Axenwinkel für Na-Licht sind

$$\alpha = 1,5287, \ \beta = 1,6704, \ \gamma = 2,7161; \ V = 65^{\circ}20'.$$

Ref.: B. Goßner.

11. A. Hintze (in Berlin): Krystallform der racemischen Glutamiusäure (aus: E. Fischer, Kropp und Stahlschmidt, Derivate der Glutaminsäure. Annalen der Chemie 1909, 365, 181—200).

Schmelzpunkt 2060. Spec. Gew. 1,460.

Rhombisch. a:b:c=0.7290:4:0.8696 (l. c. 184).

Die in der Richtung der c-Axe verlängerten Krystalle, aus wässeriger Lösung bei 37 $^{0}$  erhalten, zeigen die Combination  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ .

Berechnet: Beobachtet:

$$\begin{array}{llll} m:m=(110):(1\bar{1}0)=&-&&*72^011'\\ o:c=(111):(001)&-&&*55^31\\ o:a=(111):(100)&48^014'&&48^8\end{array}$$

Spaltbarkeit unvollkommen nach  $c\{001\}$ .

Doppelbrechung negativ. Ebene der optischen Axen ist c (001), erste Mittellinie die  $\alpha$ -Axe.  $2V = 72^0$  ca. (auf einer Fläche von (110) ist je eine optische Axe annähernd senkrecht).  $\varrho > v$ .

Die Ätzfiguren erschienen gewöhnlich symmetrisch, nur auf den Prismenflächen einzelner Nadeln lieferte Kalilauge unsymmetrische Ätzfiguren.

Ref.: B. Goßner.

12. Derselbe: Krystallform einiger Derivate der Benzotetronsäure (aus: R. Anschütz, über die Benzotetronsäuregruppe. Annalen der Chemie 4909, 367, 249—270).

<sup>1)</sup> Angaben über den bisphenoidischen Charakter dieser Formen fehlen.

lpha-Garboxäthyl-4-methylbenzotetronsäureäthyläther  $C_{15}H_{16}O_5$  (l. c. 224).

Schmelzpunkt 1040.

Monoklin.  $a:b:c=0,4385:1:0,4090; \beta=97046'.$ 

Die aus heißer alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle zeigen in Combination mit vorherrschendem  $c\{004\}$  die Formen  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $k\{024\}$ ,  $q\{014\}$ . An Krystallen, welche nach  $b\{010\}$  tafelig waren, fehlten  $k\{024\}$  und  $q\{011\}$ .

_ `	,			Berechnet:	Beobachtet:
m	: m	=	$(440):(4\overline{4}0)$	parties	*46057'
m	: c		(110):(001)		*82 52
0	: c	==	(444):(004)	—	*41 52
0	: 0		(111):(111)	3106'	34 44

Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ .

 $\alpha$ -Carbox äthyl-4-methylbenzotetronsäure-n-propyläther  $C_{16}H_{18}O_5$  (l. c. 227).

Schmelzpunkt 1120.

Monoklin.  $a:b:e=0,4486:1:0,4316; \beta=10102'.$ 

Die Krystalle sind eine Combination von vorherrschendem  $b\{010\}$  mit den weiteren Formen  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\overline{1}\}$ .

				Berechnet:	Beobachtet:
m:	m	-	$(440):(4\overline{4}0)$		*47031
m:	: c	===	(110):(001)		*79 55
$\omega$ :	ω	==	$(44\overline{4}):(4\overline{4}\overline{4})$	***************************************	*37 30
$\omega$ :	c	=	$(\overline{1}11):(001)$	51045'	51 49

Ebene der optischen Axen senkrecht zu  $b\{0 \mid 0\}$ .

Ref.: B. Goßner.

13. A. Fock (in Berlin): Krystallform des sauren Cermaleïnates  $(C_4H_2O_4)_3Ce_2 \cdot (C_4H_4O_4)_3 \cdot 15H_2O$  (aus: Rimbach und Kilian, über Cerosalze organischer Säure. Annalen der Chemie 1909, 368, 101—125).

```
Triklin. a:b:c=4,4234:1:2,6842. \alpha=88^{9}36', \ \beta=91^{0}23', \ \gamma=87^{0}24' \ (l. \ c. \ 148).
```

Beobachtete Formen: vorherrschend ist  $a\{100\}$ , dann kommen:  $s\{102\}$ ,  $x\{122\}$ ,  $\xi\{1\overline{2}2\}$ . Die übrigen Formen sind:  $t\{502\}$ ,  $\sigma\{10\overline{2}\}$ ,  $\tau\{50\overline{2}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $v\{30\overline{2}\}$ ,  $x\{322\}$ ,  $\zeta\{3\overline{2}2\}$ ,  $\eta\{7\overline{2}2\}$ .

			Berechnet:	Beobachtet:
a:c	=	(100):(001	) = -	*88040'
x:c	=	(122): (001	70046'	70 43
		(122): (100		*85 48
$\xi:c$	==	(422): (004	) 68 25	68 33
ξ: a	<i>=</i>	(122): (100	81 9	80 59
x: a	. ==	(322): (100	70 22	70 7
5: a	=	(322): (100	75 0	75 20
n:0	<i>t</i> ==	(722): (100	55 19	55 20

		Berechnet:	Beobachtet:
s:a=	(402): (400)	= -	*71047'
t:a =	(502):(100)	32047'	32 33
	$(10\overline{2}):(100)$	74 13	74 26
$\tau: a =$	$(50\overline{2}):(100)$	<b>33</b> 35	33 14
$\nu:a=$	$(30\overline{2}):(400)$	48 12	48 43
x:s =	(122):(102)		*70 28
$\xi:s=$	$(1\overline{2}2):(102)$	_	*66 47

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  vollkommen.

Ref.: B. Goßner.

14. V. M. Goldschmidt (in Kristiania): Krystallographische Untersuchung aromatischer Verbindungen (aus: Goldschmidt und Eckardt, über die Reduction von Oxyazoverbindungen. Journ. f. prakt. Chemie 1909, 80, 136—149).

```
Benzoylbenzolazo-\beta-naphtol C_{23}H_{16}O_2N_2 (l. c. 137).
```

Die Verbindung ist dimorph. Aus heißem Alkohol oder aus dem unterkühlten Schmelzsluß erhält man gewöhnlich zunächst eine labile gelbe Modification ( $\beta$ -) in Nadeln. Diese wandelt sich dann immer um in die rote stabile  $\alpha$ -Modifikation.

α-Modification. Schmelzpunkt 1250.

Monoklin-prismatisch.

$$a:b:c=1,2052:1:2,1362;$$
  $\beta=116^045\frac{1}{2}'.$ 

Die aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle sind meist Tafeln nach  $c\{001\}$ , etwas in der Richtung der b-Axe verlängert. Sie zeigen ferner die Formen:  $a\{100\}, \sigma\{10\overline{2}\}, q\{014\}, \omega\{14\overline{4}\}, \xi\{44\overline{2}\}, \eta\{44\overline{3}\}.$ 

	Berechnet:	Beobachtet:
a:c = (100):(001)		*630141
$a:\sigma=(100):(10\overline{2})$	$63^{0}58\frac{1}{2}'$	63 53
q:c=(011):(001)	-	*62 20
q:a=(011):(100)	77 56	77 58
$\omega:c=(\tilde{1}11):(001)$		*85 201
$\omega:\alpha=(11\overline{1}):(100)$	$57 \ 52\frac{1}{2}$	$57 \ 59\frac{1}{2}$
$\xi: c = (\bar{1}12):(001)$	$64  7\frac{1}{2}$	64 ca.
$\eta : c = (\overline{1}13) : (001)$	48 23	$48 \ 20\frac{1}{2}$
$\eta : q = (\overline{1}13) : (011)$	$35  7\frac{1}{2}$	$35  ext{ } 5\frac{1}{2}$

Die Ätzfiguren auf  $e\{001\}$  sind in der Richtung der a-Axe langgestreckte Dreiecke, symmetrisch nach der Ebene  $\{010\}$ .

Doppelbrechung positiv. Ebene der optischen Axen ist b {010}; durch c {001} ist eine optische Axe sichtbar.

N-Benzoyl- $\alpha$ -amido- $\beta$ -naphtol (l. c. 440).

Schmelzpunkt 2450-2460.

Rhombisch-pyramidal. a:b:c = 0.813:1:0.723.

391

Die mehr oder minder in der Richtung der c-Axe verlängerten Krystalle zeigen die Formen  $a\{100\}, m\{110\}, o\{111\}, x\{122\}.$ 

	Berechnet:	Beobachtet:
m: a = (110): (100)		*390 6'
o: m = (111): (110)	410 7'	41 ca.
$o:o=(111):(\bar{1}11)$	_	*71 34
x : a = (122):(100)	70 44	69 40
$x : x = (122) : (1\overline{2}2)$	66 53	$67\frac{1}{2}$ ca.

Nicht sehr deutliche Ätzfiguren auf  $a\{100\}$  erscheinen symmetriseh.

Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ ; eine positive Mittellinie ist senkrecht zu  $a\{100\}$ .

15. G. Linck (in Jena): Über die Bildung der Kalksteine (Naturwissenschaftliche Wochenschrift, Jena 1909, 17 SS.).

In der Form eines zusammenfassenden Vortrags wird die Entstehung von Kalksedimenten behandelt, mit besonderer Berücksichtigung der zuerst entstehenden labilen Formen des kohlensauren Kalks (Aragonit, Vater's Modification). Die Betrachtungen des Verfs. führen zu folgender Classification der Kalksteine: 4) Anorganogene Kalksteine, a) aus Calciumbicarbonat entstanden (Süßwasserkalke),  $\alpha$ ) in der Kälte gebildet,  $\beta$ ) in der Wärme, b) durch doppelte Umsetzung entstanden (marine Kalke),  $\alpha$ ) in salzarmen Lösungen entstanden,  $\beta$ ) aus salzreichen. 2) Organogene Kalksteine,  $\alpha$ ) tierischen Ursprungs,  $\beta$ ) pflanzlichen.

Ref.: V. M. Goldschmidt.

#### 16. Derselbe: Über die Entstehung der Dolomite (Jena 1909, 14 SS.).

Der Verf. kommt zu dem Schluß, der Dolomit sei das Product der Bildung eines chemischen Gleichgewichts. Nach seinen Angaben über die ihm gelungene Darstellung des Dolomits soll sich zuerst eine isomorphe Mischung von Calcium-Carbonat und Magnesium-Carbonat in der Form des Vaterits abscheiden; diese geht durch Erhitzen auf 40—50° in das Doppelsalz Dolomit über. Verf. versucht auch, seine Experimente vom Standpunkt der physikalischen Chemie zu deuten.

Ref.: V. M. Goldschmidt.

17. Derselbe: Über die Bildung der Oolithe und Rogensteine (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 4909, 45, 267—278).

Die Abhandlung wendet sich gegen eine Untersuchung von E. Kalkowsky (s. diese Zeitschr. 49, 506), in welcher der organische (und zwar pflanzliche) Ursprung gewisser Oolithe behauptet wird. Verf. zeigt, daß dieselben Structurformen, die Kalkowsky zugunsten einer organischen Entstehung anführt, auch bei den Karlsbader Erbsensteinen vorkommen.

Ref.: V. M. Goldschmidt.

18. A. Gabriel (in Diez a. d. Lahn): Über Verwitterung der Mineralien durch Adsorption (Diss., Jena 1909).

Der Verf. setzte verschiedene Mineralien einer künstlichen Verwitterung aus, indem er polierte Platten bei einer Temperatur von 70° durch folgende Agentien angreifen ließ: 4) Feuchte Luft und Kohlensäure, 2) feuchte Luft, Kohlensäure, Ammoniak und Salpetersäure, 3) feuchte Luft, Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, Chlornatrium und Ammoniumnitrat. Bei zahlreichen Mineralien (Silicaten, Oxyden, Sulfiden) wurden nach längerer Einwirkung Zersetzungserscheinungen beobachtet. Diese werden der Adsorption zugeschrieben und mit der Verwitterung im Wüstenklima parallelisiert.

Ref.: V. M. Goldschmidt.

19. H. E. Boeke (in Halle a. S.): Vorrichtung für mikroskopische Beobachtung bei tiefen Temperaturen (Zeitschr. f. Instrumentenkunde, März 4909, S. 72—74).

Verf. beschreibt eine Kühlvorrichtung, die es gestattet Dünnschliffe bei tiefen Temperaturen im Polarisationsmikroskop zu untersuchen. Das Präparat befindet sich innerhalb eines Hohlmantels, der mit dem Kältemittel gefüllt wird. Der Apparat erlaubt die Anwendung von starken Vergrößerungen und Beobachtung in convergentem Licht. An einigen Beispielen wird der Einfluß starker Abkühlung auf die optischen Eigenschaften von Krystallen gezeigt, ferner wird das Verhalten von Flüssigkeitseinschlüssen bei tiefen Temperaturen beschrieben.

Ref.: V. M. Goldschmidt.

20. A. Schwantke (in Marburg in Hessen): Die Brechungscoëfficienten des Moldawits (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 26—27, 781).

Bestimmung am Goniometer nach der Methode der Minimalablenkung an einer brechenden Kante  $\alpha = 27023\frac{1}{2}'$  (Nr. 1) und  $\alpha = 46017'$  (Nr. 2) ergaben:

	Nr. 4.	2.
Rot	1,475	1,482
Gelb $(Na)$	1,494	1,490
Grün	1,504	1,494
Blau (violett)	1,514	1,502

Ref.: E. Kaiser.

21. Derselbe: Elementarer Beweis des Zonengesetzes als Übungsbeispiel zur Zonenrechnung (Ebenda 27).

Erläuterung der Aufgabe, aus den gegebenen vier Fundamentalflächen (100), (010), (001), (411) eine beliebige Fläche ( $h\ k\ l$ ) zonal zu deducieren.

Ref.: E. Kaiser.

22. O. Mügge (in Göttingen): Radioactivität und pleochroitische Höfe (Ebenda 65-71, 113-120, 142-148).

Anschließend an die in dieser Zeitschr. 47, 405 besprochenen Untersuchungen.

4. Die Einwirkung von Radiumbromid auf gesteinsbildende Minerale wurde untersucht, indem sie mit mikroskopisch kleinen Körnchen von Radiumbromid belegt wurden.

Steinsalz zeigt am schnellsten durch Bestrahlung Färbung, die nach 14 Tagen kräftig gelbbraun war. Sie ändert sich beim vorsichtigen Erhitzen

durch rauchgrau mit schwach grünlichbraun in rein grau, violettgrau, schön violett, blauviolett in hellviolett und schließlich in farblos.

Cordierit zeigt, aber nicht bei allen Vorkommen, die nächst größte Empfindlichkeit. Färbung ist nach 5 Tagen wahrnehmbar, nach 44 Tagen auch eine merkliche Schwächung der Doppelbrechung. Pleochroismus und Änderung der Doppelbrechung nehmen noch nach monatelangem Bestrahlen stets zu. Schnitte senkrecht zu einer optischen Axe zeigten in den bestrahlten Teilen eine starke Dispersion der Auslöschungsrichtungen, auf ungleiche Schwächung der Doppelbrechung für verschiedene Wellenlängen hindeutend. Bei spectraler Zerlegung zeigten die künstlichen, wie die natürlichen Höfe eine starke, vielleicht vollständige Absorption der blauen Strahlen. Die Färbung verschwindet bei längerem Erhitzen auf ca. 300°, ohne daß sich vorher andere Färbungen einstellen.

Die Empfindlichkeit des Biotits ist viel geringer. Biotit aus dem Granit von der neuen Post in Karlsbad, der sehr reichliche und intensive Höfe zeigt, verriet die ersten Spuren der Wirkung nach 4, bezw.  $4\frac{1}{2}$  Monaten; nach 9 Monaten war die Färbung kräftig und die Veränderung der Doppelbrechung beträchtlich. Biotit des Adamello-Tonalits mit seltenen und schwachen natürlichen Höfen zeigte Spuren der Veränderung nach 4, ganz deutlich nach 6 Monaten. Biotit des Kersantits vom Bärenstein bei Lehesten, ohne natürliche Höfe, zeigte nach 8 Monaten keine Spur der Färbung, dagegen sehr merklich verstärkte Doppelbrechung.

Muscovit zeigte nach 4 Monaten keine Wirkung.

Chlorit (aus Chloritschiefer, Ural) ließ nach 34 Tagen erste Spuren von Höfen erkennen. Entgegen natürlichen Höfen der (meist negativen) Chlorite mit Zunahme der Doppelbrechung war die Doppelbrechung des untersuchten, optisch positiven Chlorites deutlich geschwächt (nach 3 Monaten von ca. 0,005 auf nahezu 0).

Hornblende (Adamello-Tonalit) zeigte nach 6 Monaten ebenso intensive Färbung wie in natürlichen Höfen. Hornblende in Auswürflingen des Gillenfelder Maares zeigte nach 40 Tagen schwache Verstärkung der Doppelbrechung ohne Farbenänderung.

Strahlstein (Ginsterriedel bei Salzburg; Gastein) zeigte Verstärkung der Färbung und Doppelbrechung nach 2 Monaten, bezw. 3 Wochen.

Glaukophan zeigte merkliche Farbenänderung schon nach 18 Tagen, nach 32 Tagen eine Änderung in wenig dunkler gelb als anfangs, bezw. aus blau in gelblichbraun bei erheblich verstärkter Doppelbrechung.

Alle anderen gesteinsbildenden Mineralien, von denen pleochroitische Höfe angegeben werden, zeigten keine Einwirkung, nämlich Turmalin, Andalusit, Augit, Granat, Fluorit, Quarz, Anhydrit, Cölestin, Kryolith, Cyanit.

#### 2. Eigenschaften und Vorkommen der natürlichen Höfe.

Cordierit. Höfe mit stärkster Färbung und stärkster Verminderung der Doppelbrechung in großer Zahl finden sich im Cordierit von Bodenmais in Schnitten senkrecht b. Um die Zirkone herum zeigen sich verschiedene Zonen; dem Zirkon liegt ein grünliches isotropes Zersetzungsproduct an, worauf ein heller farbloser, dann ein intensiv gelbgefärbter pleochroitischer Hof folgen, welche beiden letzteren Ringe oft noch durch einen lilablauen Ring getrennt

sind. Neben Zirkon zeigen auch Erz, Apatit, Spinell entweder allein oder in Verbindung mit Zirkon Höfe. Jugendliche Cordieritauswürflinge des Laacher Sees zeigen keine, natürlichen Höfe, trotzdem diese Cordierite sich gegen Bestrahlung ähnlich verhalten wie die der metamorphen Schiefergesteine.

Biotit zeigt Höfe nicht nur auf ältere Tiefengesteine beschränkt, sondern auch in lamprophyrischen Ganggesteinen, Granitporphyren, Syenitporphyren und Alkalisyenitporphyren, wie auch in älteren permischen und präpermischen Ergußgesteinen (Quarzporphyren und Glimmerporphyrit). Alle diese Biotite sind mehr oder weniger stark chloritisiert, sodaß die Wirkung auf die schnellere Wirksamkeit der Strahlung auf Chlorit zurückgeführt werden könnte, was noch wahrscheinlicher wird durch die Beobachtung, daß die Höfe in nichtchloritisierten Biotiten sehr schwach entwickelt sind oder ganz fehlen. Tertiäre und posttertiäre Gesteine zeigten keine Höfe im Biotit, trotz Anwesenheit von Zirkoneinschlüssen. Jüngere Tiefengesteine (Tonalit) zeigten zum Teil Höfe im Biotit, aber von geringerer Stärke als in paläozoischen Gesteinen. Jedoch hält Mügge es für gewagt, aus dem Vorkommen von Höfen um Zirkon im Biotit Schlüsse auf das Altersverhältnis zu ziehen.

Chlorit zeigt in natürlichen wie in künstlichen Höfen Verstärkung oder Schwächung der Doppelbrechung, je nachdem ihr Vorzeichen ursprünglich negativ oder positiv war.

Im Ottrelith fand Verf. keine Höfe.

Muscovit zeigt sehr schwach lichtgelbe Höfe, mit nur geringer Verstärkung der Doppelbrechung. Ganggranit von Seereshof bei Halbmeil zeigte die Zone intensivster Färbung und größter Verstärkung der Doppelbrechung nicht unmittelbar um den Zirkoneinschluß, sondern ringförmig erst in weiterer Entfernung.

Lithionglimmer zeigt anscheinend kräftigere Höfe als Muscovit, auch mit beträchtlicher Verstürkung der Doppelbrechung, auch hier am stärksten in einem Ringe in einiger Entfernung von dem Zirkoneinschluß.

Hornblenden zeigen in den natürlichen Höfen den künstlichen Höfen entsprechende Färbung unter überall merklich verstärkter Doppelbrechung. Neben Zirkon zeigten auch Titaniteinschlüsse (Amphibolit von Helsingfors) Hofbildung, zuweilen auch Apatit. Die Höfe sind am verbreitesten in den Hornblenden der Diorite, Amphibolite und uralitischen Diabasgesteine. Hornblenden jüngerer Gesteine sind frei von Höfen.

3. Vergleich der photographischen Wirkung einiger radioaktiver Minerale. Granitit von der neuen Post in Karlsbad, dessen Biotit sehr kräftige Höfe um Zirkon hat, wurde gepulvert, die schweren Bestandteile wurden abgetrennt und auf die erweichte Schicht einer photographischen Platte gestreut. Der schwerste Teil enthielt außer Biotit und Zirkon noch Apatit, Turmalin, Flußspat, Andalusit, etwas schwarzes Erz und ein braunes, || c faseriges Mineral mit hohen Intenferenzfarben und Pleochroismus || c bräunlich, || c fast farblos bis strohgelb, Spaltung || c. Glimmer, Apatit und Erze wurden entfernt. Die photographischen Platten wurden nach 44 bezw. 25 Tagen, weitere Platten erst nach 128, 135, 138 und 192 Tagen entwickelt und zeigten zahlreiche schwarze Fleckchen, ohne daß eine Beziehung zu den aufgestreuten Zirkonkryställchen nachgewiesen war, dagegen wohl zu trüben, gelblichen, noch deutlich doppeltbrechenden Körnchen, von denen schwarze Punktreihen ausstrahlen. Bei später entwickelten Platten zeigten sich die Flecke noch etwas reichlicher, eben-

falls nicht von den scharfen Zirkonkryställchen ausgehend, sondern von den trüben bis schwärzlichen, mit ihnen zum Teil verwachsenen Körnchen. Proben anderer Herkunft wurden in ähnlicher Weise untersucht.

Mügge schließt daraus, daß nicht der reine Zirkon radioaktiv ist, sondern den Zirkon begleitende, vielleicht durch Verwitterung oder Zersetzung aus ihm frei gewordene Teilchen, welche vermutlich thoritartig sind.

Ref.: E. Kaiser.

23. C. Doelter (in Wien): Über die Stabilität der durch Radium erhaltenen Farben der Mineralien (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 4909, 232 bis 234).

Nur Fluorit zeigt eine merkliche spontane Veränderung, derartig, daß die ursprüngliche Farbe wieder zurückkehrt, was durch Erwärmung bei 1000 beschleunigt wird. Wasserstoffsuperoxyd wirkt in gleicher Weise bei Fluorit und Rosenquarz. Erhitzen bei über 3000 zerstört die Farbe bei manchem Sapphir, Fluorit, Quarzvarietäten. Durch Radium veränderte Mineralien, die ultraviolette Strahlen wieder verändern, sind Fluorit, Steinsalz, Baryt, Topas, Sapphir.

Durch Radium veränderter Rubin und Smaragd sind sehr stabil, während dies nicht gilt von künstlichen Rubinen. Gefärbter Diamant ist sehr stabil gegen Radium- und ultraviolette Strablen.

Durch isomorphe Beimischungen gefärbte Mineralien sind sehr viel stabiler. Die Farbe ist nicht nur vom Stoff an und für sich abhängig, sondern auch von der Art und Weise, wie er in dem Minerale vorkommt.

Die Einwirkung der Radiumstrahlen erfolgt nicht nur bei den verschiedenen Mineralien, sondern auch bei dem gleichen Mineral verschiedener Vorkommen verschieden rasch.

Ref.: E. Kaiser.

24. R. Brauns (in Bonn): Der Einfluß von Radiumstrahlen auf die Färbung von Sanidin, Zirkon und Quarz. Krystallform des Zirkons aus Sanidinit vom Laacher See (Ebenda 721—728).

Sanidin. In Tuffen des Laacher Seegebietes eingeschlossene Sanidine (vergl. dieses Heft S. 413) zeigen eine braune Färbung, von der Verf. annimmt, daß sie durch Radiumemanation hervorgerufen werde. An der Oberfläche liegende Stücke sind ausgebleicht. Ursprünglich gefärbte, durch Erhitzen auf 1000° entfärbte Stücke wurden unter dem Einfluß von Radiumstrahlen wieder braun gefärbt. Durch die vulkanische Hitze farblos gewordener Sanidin soll in der Natur durch Radiumemanationen, welche die Ausbrüche begleiteten, nachträglich braun geworden sein.

Zirkon aus Basaltlava von Niedermendig verliert durch Glühen seine Farbe, zeigt aber über einem Radiumpräparat (4 Milligramm Radiumfluorid) schon nach 3 Tagen die dem Präparat zugewandte Seite deutlich hell braunrot. Zirkon vom Laacher See zeigt aufgewachsen in der Regel kleine, dünne, vorherrschend prismatisch ausgebildete Krystalle (440), (444), wozu noch selten (344) tritt. Ein gegen Licht geschützter, kürzlich gefundener Krystall wurde über dem Ra-Präparat erheblich dunkler, ziegelrot bis braunrot. Ein anderer Zirkon, der am Lichte seine Farbe verloren hatte, gewann sie in Ra-Strahlen in der alten Stärke nach 4 Tagen wieder. Große in Sanidinit eingewachsene Krystalle von Zirkon sind selten, von denen einer, von ca. 5 mm Größe in Breite,

Dicke und Höhe, {111}, {110}, {100}, {221}, {311} zeigt. Über dem Ra-Präparat erhielt der Krystall, der Größe des Präparates entsprechend, nur einen gelbroten Fleck; durch Verschieben des Präparates wurde er ungleichmäßig gelbrot. Im Dunkeln war schwaches Phosphorescieren bemerkbar. Farbloser Zirkon von Pfitsch nahm über dem Ra-Präparat keine Färbung an; gleichwohl phosphoresciert auch er im Dunkeln.

Auf Grund der Beobachtungen, daß durch Erhitzen entfärbte Mineralien bei Ra-Bestrahlung ihre Färbung wieder annehmen, daß aber von Natur farblose bei Ra-Bestrahlung farblos bleiben, nimmt Verf. an, daß in den gefärbten Varietäten eines Minerals ein ihm fremder Stoff enthalten ist, welcher durch Radiumemanationen in einen solchen Zustand versetzt wird, daß er dem Mineral dilute Färbung zu verleihen vermag. Die von Natur gefärbten Varietäten eines an sich farblosen Minerals seien in der Natur Radiumemanationen ausgesetzt

gewesen, welche in ihnen die Farbe hervorgerufen haben.

Die Schlußfolgerung von Königsberger, daß aus der Entfärbungstemperatur des Rauchquarzes (2950) die obere Grenze (3000) seiner Bildungstemperatur in den Drusenräumen des Biotitprotogins des Aaremassivs abzuleiten wäre (vergl. Ausz. diese Zeitschr. 37, 649), deutet Verf. dahin um, daß der Rauchquarz wohl erst später diese Färbung unter Einwirkung von Ra-Strahlen angenommen habe. Die von Königsberger beobachtete Abhängigkeit der Färbung von der Höhe über dem Meere erklärt Verf. durch die Annahme, daß die Ra-Emanationen mit der Höhe im Gesteine wirksamer wurden. Ref.: E. Kaiser.

25. H. Leitmeier (in Graz): Eine Opalbreccie von Gleichenberg in Steiermark (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1908, 716-723).

Derselbe: Berichtigung zu vorstehender Arbeit (Ebenda 1909, 76).

Ein andesitisches Gestein ist in eine Opalmasse umgewandelt, sodaß die ursprüngliche Structur zum Teil völlig verschwunden ist, zum Teil aber auch noch die Structur eines Andesittuffes erkennen läßt. In der Opalmasse finden sich größere Krystalle von Plagioklas, Sanidin, von denen erstere stellenweise in Opal umgewandelt sind, letztere selten nur ganz frisch sind, Hornblende, Apatit. Verkittet wurden bald nach ihrer Bildung Andesite, Andesittuffe und glasige Gesteinselemente, wobei ein älterer wasserärmerer Opal mit höherem von einem jüngeren wasserreicheren Opal mit niedrigem Brechungsexponenten unterschieden werden kann.

In der jüngeren Opalschicht tritt Tridymit in unregelmäßig eckigen Blättchen in dachziegelartiger Absonderung auf. Die chemische Analyse möglichst einschlußfreien Materials ergab:  $SiO_2$  62,05,  $Al_2O_3$  13,20,  $Fe_2O_3$  8,40, CaO4,03, MgO 0,22,  $K_2O$  3,47,  $Na_2O$  4,35,  $H_2O$  4,13, Summe 99,85. Das Gestein kann weder nach chemischem noch mikroskopischem Befunde als Halbopal bezeichnet werden. Ref.: E. Kaiser.

- 26. M. Henglein (früher in Freiberg i. S.; jetzt in Karlsruhe): Ein Herderitzwilling vom Epprechtstein (Ebenda 121-123).
- V. Dürrfeld (in Straßburg i. Els.): Herderit vom Epprechtstein (Ebenda 552 - 553).

Ein Krystall wurde von Henglein in anderer Weise aufgestellt, wie sie von Penfield (diese Zeitschr. 23, 418ff.) für den Herderit gewählt wurde,

woraus dann eine Zwillingsbildung nach (100) gefolgt wäre. Dürrfeld, der diesen Krystall auch in dieser Zeitschr. 46, 584—585 bespricht, zeigt, daß es sich um einen Zwilling nach (001) handelt.

Ref.: E. Kaiser.

27. F. Cornu (in Leoben, †), mit krystallographischen Bestimmungen von A. Himmelbauer (in Wien): Der dritte Fund von Zeophyllit im böhmischen Mittelgebirge (Krebshöhe bei Schönpriesen) (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 154—159).

Zeophyllitfunde aus Böhmen wurden von Pelikan (Ausz. diese Zeitschr. 40, 618), Cornu (Ausz. diese Zeitschr. 44, 99; 45, 502; 47, 202) und Böggild (Ausz. 48, 536) beschrieben. Hierzu kommt der im Titel angegebene Fundort. Die Zeophyllite treten in Hohlräumen eines Feldspatbasaltes zusammen mit Natrolith, Okenit (?), Fluorapophyllit und Calcit auf. Zeophyllit tritt in typischen Sphäroiden, bis zu 40 mm Durchmesser, meist in Natrolith eingewachsen, auf. An Krystallen fanden Verf. (0001), (1120), spec. Gewicht 2,768 nach der Schwebemethode (210). Das Centrum der Blättchen ist einaxig, die Randfelder sind schwach zweiaxig.

An einer anderen Stelle der Krebshöhe wurden noch Aragonit, Analcim, Thomsonit, Seladonit gefunden. Ref.: E. Kaiser.

28. A. Bergeat (in Königsberg i. Pr., früher in Claustal): Nontronit, gebildet durch die Einwirkung von Eisensulfatlösung auf Wollastonit (Ebenda 161—168).

In der Gegend von Concepción del Oro in Mexico (vergl. die ausführlichere Besprechung dieser Lagerstätte im nächsten Hefte) bei den Kupfergruben von Aranzazú fand Verf. Wollastonit gangförmig in Begleitung von Granat, Kupferkies, Zinkblende, Eisenglanz, Quarz und Calcit. Durch die bei der Verwitterung der Kiese sich bildende Schwefelsäure wird der Wollastonit rasch zersetzt. Von einer sehr frisch aussehenden Probe von fleischrotem, strahligem Wollastonit wurden möglichst reine Splitter (spec. Gewicht 2,88) zur Analyse ausgesucht, die von M. Dittrich ausgeführt wurde. Sie ergab:

	I.	II.	$SiO_3Ca$
$SiO_2$	46,71	46,62	54,75
$Al_2O_3$	0,69	0,64	
FeO	Spur	Spur	
MnO	2,62	2,62	
CaO	34,25	34,24	48,25
MgO	0,85	0,86	<u>.</u>
$K_2O$	0,08	-	-
$Na_2O$	0,18	to retain the	
$SO_3$	1,15		
Glühverlust	9,23	2 . 4,57	
Giunveriust	$^{9,23} (H_2)$	0 4,66	a
	95,76		

Der Wollastonit erwies sich auch mikroskopisch als zersetzt unter Bildung von Gyps und Kalkcarbonat.

Die Umwandlung zeigt sich in Verwandlung des Kupferkies zunächst in Buntkupfererz, dann in Kupferglanz unter Entstehung von Ferrosulfat nebst freier  $SO_4H_2$ . Durch die Einwirkung des Ferrosulfates wird der Wollastonit umgewandelt.

Im späteren Verlaufe einer weitgehenden Zersetzung bildet sich der Nontronit, der auch häufig in Pseudomorphosen nach Wollastonit zu beobachten ist. Bei fortschreitender Verwitterung verliert der Nontronit seine schöne gelbgrüne Farbe und zersetzt sich zu mulmigen eisenschüssigen Massen. Isolierter Nontronit, vom spec. Gewicht 2,29, ergab nach der Analyse von Dr. Fraatz:

Glühverlust $(H_2O)$	6,90
$SiO_2$	57,64
$Fe_2O_3$	26,14
$Al_2O_3$	4,09
CaO	2,27
MgO	1,90
Summe	98,94

Von der Annahme ausgehend, daß das Mineral ein wasserhaltiges Ferrisilicat sei, in dem ein Teil  $Fe_2O_3$  durch  $Al_2O_3$  vertreten sei, daß ferner Kalk an Kalkthonerdegranat, Magnesia an  $MgSiO_3$  gebunden sei, berechnet sich die Formel  $Si_9O_{28}Fe_4H_8$ , welche von der von Weinschenk (diese Zeitschr. 28, 456) für Nontronit von der Kropfmühle bei Passau gefundenen  $Si_2O_9Fe_2H_4$  abweicht. Die Abtrennung des Materials von Concepción vom Nontronit hält Verf., bei der Übereinstimmung mit den bisher bekannten Kennzeichen des Nontronits, für untunlich.

Das Pulver zeigt faserig-schilfige Aggregate mit häufig gebogenen und gewundenen Individuen; es ist optisch zweiaxig, optischer Charakter der Fasern positiv;  $\alpha - \gamma$  zum mindesten = 0,03.  $\alpha$  nach der Einbettungsmethode sehr annähernd 4,59. Pleochroismus c blaugrün bis olivengrün, senkrecht dazu gelbgrün; c Richtung größter Absorption.

Der Nontronit von Concepción del Oro ist ein jugendliches Umwandlungsproduct aus der Phase der Verwitterung, während welcher aus dem Kupferkies nur Schwefel und Eisen ausgeschieden wurde, das Kupfer selbst jedoch noch nicht in Lösung ging.

Ref.: E. Kaiser.

29. A. Johnsen (in Kiel, früher in Göttingen): Beiträge zur Kenntuis der Salzlager. 1. Regelmäßige Verwachsung von Carnallit und Eisenglanz (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 168—173).

Farblose bis dunkelrote Carnallite aus dem Berlepsch-Bergwerk bei Staßfurt zeigen orientierten metallischen Schimmer von eingelagertem Eisenglanz, dessen Ausbildung wahrscheinlich  $\{0004\}$ ,  $\{04\bar{1}2\}$  aufweist. In einem besonders dunkeln Carnallitfragment liegen die meisten Eisenglanzblättchen mit  $\{0004\}$   $\|\{004\}$  in gewissen Niveaus angereichert, womit eine unvollständige Absonderung des Carnallits nach  $\{004\}$  zustande kommt, neben einer Absonderung durch mitunter  $\|\{440\}$  schichtenweise angehäuften Blättchen. Innerhalb  $\{004\}$  liegen die Eisenglanzblättchen meist mit  $[(04\bar{1}2):(0004)]$   $\|\{400\}$ . Eine beträchtliche Anzahl von Eisenglanzblättchen liegt nicht in  $\{004\}$ ; ziemlich viele davon sind mit  $\{0004\}$   $\|\{430\}$  orientiert, wobei  $[(04\bar{1}2):(0004)]$   $\|\{0004\}$  des Carnallits liegt.

Die Entstehung des Eisenglanz soll secundär innerhalb der Carnallit-

krystalle erfolgt sein durch Umsetzung und Entmischung aus ursprünglichem Eisen-Magnesium-Carnallit, wobei der Eisenglanz orientiert auskrystallisierte unter Freiwerden von Wasserstoff, dessen Ausströmungen im Carnallit beobachtet sind.

Ref.: E. Kaiser.

30. F. Kern (in Villach): Über ein Vorkommen des Disthens im Granatglimmerschiefer des Lauffenberges bei Radenthein (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 4909, 245—249).

Disthen tritt in den Biotitglimmerschiefern mit sehr reichem Granatgehalt in stengeligen Aggregaten, senkrecht zu den Biotitblättchen und Lagen auf. Härte auf {400} 4-5, auf {010} 7. Spec. Gewicht 3,587. Formen {100}, {010}. Mikroskopische Einschlüsse von Feldspat, Quarz, Rutil in großer Zahl, auch in schönen Zwillingen.

Analyse:	$SiO_2$	40,36
	$Al_2ar{O}_3$	57,90
	$Fe_2O_3$	Spuren
	FeO	>>
	CaO	1,20
	$H_2O$	1,27
		100,73

Im Disthen wurden Glimmertäfelchen beobachtet, die auf eine Umwandlung des Disthens in Glimmer hinweisen sollen.

Ref.: E. Kaiser.

31. H. Merensky (in Johannesburg): Vorläufige kurze Angaben über die Diamantvorkommen bei Lüderitzbucht (Zeitschr. f. prakt. Geologie 1909, 79—80).

Derselbe: Die Diamantvorkommen in Lüderitzland, Deutsch-Südwestafrika (Ebenda 122-129. — Transactions of the geolog, society of South Africa 1909, 12, 13-23). (Vergl. Ausz. diese Zeitschr. 50, 266).

- H. Lotz (in Berlin, bezw. Lüderitzbucht): Über die Diamantablagerungen
  bei Lüderitzbucht (Monatsber. d. Deutschen geolog. Gesellsch., Berlin 1909,
  135—146. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1909, 142).
- J. Kuntz (in Berlin): Über die Herkunft der Diamanten von Deutsch-Südwestafrika (Monatsber. d. Deutschen geol. Gesellsch., Berlin 1909, 219—221).
- E. Kaiser (in Gießen): Über Diamanten aus Deutsch-Südwestafrika (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 235-244).
- P. Range (in Berlin, bezw. Kuibis, Deutsch-Südwestafrika): Die Diamantfelder bei Lüderitzbucht (Deutsches Colonialblatt 1909, Nr. 22, S. 1039 bis 1048, mit Karte der Verbreitung der Diamantfelder nach dem damaligen Stande).

Percy A. Wagner (in Johannesburg): Die diamantführenden Gesteine Südwestafrikas (Berlin, Bornträger. 1909, S. 78—79, 206—207).

Voit (in Windhuk): Die Diamantenfelder bei der Conceptionbucht (Deutsches Colonialblatt 1910, Nr. 8, S. 326-331).

Percy A. Wagner (in Johannesburg): The origin of the German South West African Diamonds (Transactions of the geological society of South Africa 1910, 13, 56—60. — Proceedings XLVI—XLVIII).

- C. Krause (in Lüderitzbucht): Notes on the German South West African Diamonds (Transactions of the geological society of South Africa 1910, 13, 61-64).
- H. L. Harger (in Kapstadt): Diamonds of German South West Africa (Proceedings of the geological society of South Africa 1910, 13, XLIV—XLV).
- R. Scheibe (in Berlin): Natur und Aussehen der Diamantfelder in Deutsch-Südwestafrika (Verhandlungen des deutschen Colonialcongresses 1910, S. 32—40).

Es sind hier, möglichst nach der Reihenfolge des Erscheinens, die wesentlichen Arbeiten aufgezählt, die sich mit dem Vorkommen und den Eigenschaften der deutsch-südwestafrikanischen Diamanten in den Jahren 1909 und 1910 befassen.

Die im Mai 1908 entdeckten Diamantvorkommen sind nach den Berichten von Krause, Lotz, Merensky, Range, Scheibe, Wagner auf größere Erstreckung hin, über 300 km Länge, an der deutsch-südwestafrikanischen Küste nachgewiesen. Die Diamanten sind dabei gegenüber der Längenausdehnung an einen schmalen Streifen längs der Küste gebunden, vorgelagert einem Sanddünengebiete. Die Diamanten sind hier an eigenartige feinkörnige Kiese geknüpft, über deren Natur nur wenig berichtet wird. Achate, zum Teil feingestreift, spielen eine besondere Rolle, dazu kommen abgerollte Granate, die nicht näher bestimmt sind. Über das Alter spricht sich Merensky dahin aus, daß die Schichten der oberen Kreide angehören, während Lotz nachweist, daß Ȋltere zum Teil wieder durch den Wind aufbereitete und verlagerte Küstenbildungen« vorliegen. Lotz glaubte damals aus dem Auftreten ähnlicher Feinkiese und Achatgerölle, wie in der Gemeinschaft der südwestafrikanischen Diamanten, am Oranje River, auf Beziehungen der deutsch-südwestafrikanischen Diamantvorkommen zu den Vaalriver-Diamanten schließen zu können. Diese Vermutungen haben sich in der Folge nicht bestätigt, da sich das südliche Gebiet, nördlich von der Mündung des Oranje-Flusses, als frei von Diamanten erwies. Ein sicherer Nachweis des Alters der Schichten, denen die Diamanten eingelagert sind, liegt in den angegebenen Arbeiten nicht vor, ebenso wie auch noch irgend welcher genaue Nachweis über primäre Diamantlagerstätten fehlt. Alles Suchen nach primären »blue ground« Vorkommen ist nicht von Erfolg gekrönt worden.

Über die mineralogischen und krystallographischen Einzelheiten berichten Kaiser, Harger wozu noch neuere Beobachtungen von Fersmann und Goldschmidt (Der Diamant, Heidelberg, 4944) an einzelnen Krystallen treten. Ref. untersuchte im Frühjahr 4909–4762 Diamanten aus der näheren Umgebung von Lüderitzbucht. In diesem Material traten Boortkugeln nicht auf (die bei späteren Untersuchungen des Referenten mehrfach aufgefunden wurden). Dem krystallographischen Habitus nach werden 4 Typen unterschieden: 4. Krystalle von rhombendodekaëdrischem Typus, zum Teil stark verkürzt nach einer dreizähligen Symmetrieaxe; 2. Krystalle von oktaëdrischem Typus; 3. Zwillingskrystalle nach dem Spinellgesetz, wie die unter 4. stark verkürzt; 4. Oktaëdrische (bezw. tetraëdrische) Durchkreuzungszwillinge nach {444}. Vorwaltend waren bei den untersuchten Krystallen die des ersten und dritten Typus, während rein oktaëdrische Krystalle weniger häufig vorkamen und auch später wohl hier und da, aher immerbin in der Minderzahl beobachtet wurden. {400} wurde unter den damals vorliegenden Krystallen nur einmal beobachtet. Die Krystalle

vom rhombendodekaëdrischem Habitus zeigen die Flächen von  $\{100\}$  niemals eben und glatt, sondern stets stark gekrümmt und geknickt, sodaß die Flächen  $\{110\}$  in zwei Flächen von  $\{h\,k\,0\}$  zu zerfallen scheinen. Diese Flächen gehören zum Teil  $\{540\}$  an, was allerdings nur durch Schimmermessungen nachgewiesen wurde. Es tritt neben dieser Knickung von  $\{110\}$  noch eine zweite Knickung senkrecht zu der ersteren auf, wodurch eine feine Streifung an den Kanten gegen  $\{111\}$  hervorgerufen wird, die zum Teil  $\{651\}$  zuzurechnen ist. Die Krystalle sind mehrfach stark verzerrt. Von den Krystallen mit rhombendodekaëdrischem Typus zeigen sich alle Übergänge zu Krystallen, an denen  $\{111\}$  vorwaltet, welche Fläche glänzend und eben ist und neben dreiseitigen Vertiefungen noch dreiseitige Erhebungen zeigt. Zwillingskrystalle nach dem Spinellgesetz sind außerordentlich häufig. Durchkreuzungszwillinge zeigen sich zumeist in oktaëdrischen Krystallen mit eingekerbten Kanten.

Äußere Verletzung der Krystalle zeigt sich derart, daß sie angespalten sind. Starke Abrollung oder starkes Abschleifen durch den Transport zeigten keine der vom Referenten untersuchten Stücke. Höchstens an ganz wenigen Krystallen ließ sich eine Abrundung der Kanten unter feiner Verletzung derselben nachweisen.

Gegen diese Angabe, daß nur wenige Diamanten der deutschsüdwestafrikanischen Ablagerungen abgerollt seien, hat sich Harger ganz energisch gewandt und behauptet, daß diese Angabe »absolutely wrong« sei, daß vielmehr zahlreiche Diamanten abgerollte Kanten und Kratzer auf den Flächen zeigen. Hier möge aber kurz darauf hingewiesen werden, daß bei weitem der größte Teil der südwestafrikanischen Diamanten keine Abrollungserscheinungen, auch bei späteren Durchmusterungen seitens des Referenten, erkennen ließ. Andererseits sprechen sich nach der gleichen Richtung Kuntz, Wagner, Stutzer aus; während Krause der Ansicht von Harger beipflichtet.

Die Größe der im Frühjahr 1909 bekannten Steine betrug durchschnittlich  $\frac{1}{5}$   $\frac{1}{4}$  Karat, wobei die größten bis zu 2 Karat wogen. Im Herbst 1909 fanden sich südwärts von Lüderitzbucht größere, von denen einer 17 $\frac{1}{2}$  Karat wiegt, der aber durch Funde größerer Steine bis Herbst 1912 nicht übertroffen worden ist.

Die Färbung ist hell, rein weiß, licht gelblich, grünlich oder rötlich. Rotbraune, braune und schwarze Farben werden kräftiger, wobei das Färbemittel oft fleckig verteilt ist. Es kommen aber noch zahlreiche andere Farbenvarietäten vor.

Gewonnen worden sind 1908 38275, 1909 483266, 1910 846695 Karat.

Ref.: E. Kaiser.

32. Joh. Königsberger (in Freiburg i. Br.): Methoden zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 4909, 245—250).

Derselbe: Nachtrag zu »Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung« (Ebenda 746—747).

Das Princip der Methode zur Erkennung optischer Anisotropie an undurchsichtigen Substanzen (vergl. Ausz. diese Zeitschr. 38, 302; 49, 491—492) wird nochmals erläutert. Eine einfachere Methodik ergibt sich aus folgender Anordnung: Vor den Vertikalilluminator wird ein Nicol mit horizontaler Schwingungsrichtung gesteckt. Darüber kommt der Innennicol und dazwischen die Biot-Klein'sche Quarzplatte.

In bezug auf die Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung (vergl. Ausz. diese Zeitschr. 49, 495) wird auf verschiedene Fehler hingewiesen, die vermieden werden müssen.

Ref.: E. Kaiser.

33. R. Brauns (in Bonn): Über Pyromorphit, insbesondere aus der Umgebung von Rheinbreitbach am Rhein (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 4909, 257—264).

Pyromorphit von Anrep-Zachaeus Erbstollen bei Aegidienberg.  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{11\overline{2}0\}$ ,  $\{10\overline{1}1\}$ ,  $\{0001\}$ , letztere Fläche oft fehlend.  $(10\overline{1}1): (\overline{1}011)$  =  $80^{\circ}12'$ , daraus a:c=1:0,7293,  $(10\overline{1}1): (01\overline{1}1) = 37^{\circ}32'30''(37^{\circ}34'30'')$  berechnet), stark abweichend von anderen Messungen. Analysen von H. Harff:

	4.	2.	3,	Mittel:
Cl	2,46	2,57	2,56	2,53
$P_{2}O_{5}$	16,01	15,76	15,63	15,80
$P\bar{b}O$	81,80	81,60	82,23	81,88
				100,21

Zum Vergleich wurden wegen der abweichenden Winkelverhältnisse noch gemessen:

Pyromorphit, Grube Friedrichssegen bei Ems  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{20\overline{2}1\}$ ,  $\{10\overline{1}1\}$ ,  $\{0001\}$ ; aus (0001):  $(10\overline{1}1)$  =  $40^{\circ}8'$  berechnet sich  $\alpha$ :  $\alpha$  = 1: 0,73011. Pyromorphit von Bleistadt, Böhmen  $(10\overline{1}1)$ :  $(01\overline{1}1)$  = 37°50'.

Pyromorphit vom Virneberg bei Rheinbreitbach, meist mit nur {1010}, {0001}, häufig auch {1120}, selten {1011}. Kugelige weiße Aggregate neben den braunen Pyromorphitkrystallen erwiesen sich als arsenhaltiger Pyromorphit.

Zeisiggrüner Pyromorphit von Grube Clemenslust (1010), (0001), nur schmal (1011), selten (1120). Begleitet u. a. von Phosphorochalcit.

Schwefelgelber, zeisiggrüner bis intensiv grüner Pyromorphit von der Theresiengrube bei Honnef zeigt zerfaserte Prismen, drusige Basis und dichte Pyromorphitkrusten.

Ref: E. Kaiser.

- **34.** F. Slavík (in Prag): Phenakit von Brasilien (Ebenda 1909, **265—267**).
- E. Hussak (in Rio de Janeiro; † 1911): Ein neues Vorkommen von Phenakit in Brasilien (Ebenda 268—270).

Hussak berichtet über das Vorkommen, von dem in der letzten Zeit reichlicheres Material nach Europa gelangte. Der Phenakit tritt auf der Goldmine San Miguel de Piracicaba auf, gebunden an Pegmatitgänge in Begleitung von Amazonit, Bergkrystall, Rauchquarz, Glimmer, Turmalin, äußerst selten Monazit, Zirkon, Columbit, Eisenglanz, kubische Pyrite, sehr selten roter Almandin, Xenotim in einem kubisch erscheinenden Krystall, der die Basisfläche gleich groß wie die Prisunenflächen zeigte, dessen Analyse von Florence ergab: Yttererden 62,62,  $P_2O_5$  33,24,  $Al_2O_3 + Be_2O_3$  3,05,  $SiO_2$  4,41; Summe 100,29. Spec. Gewicht 4,4 ca.; (111):  $(\overline{1}11) = 55^{\circ}16'$ .

Über die krystallographischen Verhältnisse des Phenakits ist bereits in dieser Zeitschr. von Goldschmidt und Schröder 46, 465—470 und von Zimányi 47, 97—103 berichtet worden. Es sind auch anderwärts veröffentlichte Unter-

suchungen von Slavík in Ausz. diese Zeitschr. 50, 647, mitgeteilt worden, sodaß die ersten Untersuchungen von Slavík nicht wiedergegeben zu werden brauchen.

Ref.: E. Kaiser.

35. M. Belowsky (in Berlin): Über den angeblichen, als Leucituranolith bezeichneten Meteoriten von Schafstädt bei Merseburg (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 289—293).

Das von C. Klein als Meteorit aufgefaßte Vorkommen ist aus den Reihen der Meteoriten zu streichen, da eine typische Leucitbasanit-Lava des Vesuvs vorliegt, mit der der angebliche Meteorit vertauscht wurde.

Ref.: E. Kaiser.

- **36.** C. Hlawatsch (in Wien): Die Krystallform des Benitoit (Ebenda 293-302).
- H. Baumhauer (Freiburg i. d. Schweiz): Über die Winkelverhältnisse des Benitoit (Ebenda, 592-594).

Vergl. über dieses neue Mineral Palache (diese Zeitschr. 46, 379), Louderback (Ausz. diese Zeitschr. 46, 386, Ausz. 50, 184), Arnold, Kraus, Blasdale, Rogers (Ausz. diese Zeitschr. 48, 122), Ježek (Ausz. diese Zeitschr. 50, 642), Hlawatsch (Ausz. diese Zeitschr. 50, 647). Letzterer hat auch über die Verhältnisse seiner oben angegebenen Arbeit zu den Beobachtungen von Palache in dieser Zeitschr. 46, 602—603 einiges mitgeteilt. Auf Grund seiner Beobachtungen an den Ätzversuchen hält Hlawatsch den Benitoit für ditrigonal-bipyramidal.

Baumhauer teilt Winkelwerte mit, die eine bessere Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung geben. Er findet a: o = 1:0,73515.

Ref.: E. Kaiser.

37. A. Johnsen (in Göttingen; jetzt in Kiel): Über dichteste Kugelpackung in Erbsen- und Rogensteinen und die Entstehung des »dodekaëdrischen Kalkes« (Ebenda 302—311).

Die dichteste Lagerung von Kugelsystemen wird näher erläutert und gezeigt, daß alle denkbaren Combinationen von zwei Grenzfällen sind, von denen dem einen keine krystallographische Symmetrieklasse und kein Raumgitter, dagegen dem anderen reguläre Holoëdrie und das oktaëdrische Raumgitter zuzuordnen ist. Inhomogene Structuren geben Mischungen der beiden Grenzfälle.

Die Entstehung des »dodekaëdrischen Kalkes« wird auf das Wachsen mehrerer Sphärolithe (vergl. Popoff 42, 414) und auf die volle Raumausfüllung bei dichtester Lagerung zurückgeführt.

Ref.: E. Kaiser.

38. A. Schwantke (in Marburg i. H.): Die Beimischung von Ca im Kalifeldspat und die Myrmekitbildung (Ebenda 344—346).

Verf. sucht nachzuweisen, daß das Ca in den Kalifeldspäten nicht als Anorthitsilicat  $CaAl_2Si_2O_8$  bezw.  $Ca_2Al_4Si_4O_{16}$  beigemischt sei, sondern als ein dem Kalifeldspatmolekül  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  entsprechendes  $Ca_2Al_2Si_6O_{16}$ , womit auch eine angeführte Analysenreihe übereinstimmt.

Bei Entmischung eines derartigen Kalifeldspates muß die Plagioklasbildung unter Freiwerden einer entsprechenden Menge  $SiO_2$  erfolgen, da in dem Plagioklas Ca an das  $SiO_2$ -ärmere Silicat  $CaAl_2Si_2O_8$  gebunden ist. Die als Myrmekit (vergl. Becke, Ausz. diese Zeitschr. 49, 288) bezeichneten Bildungen will Verf. auf diesem Wege erklären, sodaß keine Zuwanderung von Ca zu erfolgen braucht.

Ref.: E. Kaiser.

39. F. Cornu (in Leoben †): Über die Verbreitung gelartiger Körper im Mineralreich, ihre chemisch-geologische Bedeutung und ihre systematische Stellung (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 324—336).

Derselbe: Die Bedeutung gelartiger Körper in der Oxydationszone der Erzlagerstätten (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1909, 81—87, 143—144).

Den Krystalloiden werden die Gele unter den Mineralien gegenüber gestellt. Sie sind die typischen Producte aller normalen Verwitterungsvorgänge. Die Art der gebildeten Gele hängt ab von den klimatischen Verhältnissen. Gele kommen miteinander vergesellschaftet vor. Gele der gleichen Gruppe, auch verschiedener Gruppen zeigen continuierliche Übergänge. Eine chemische Formel aufzustellen ist für complicierter zusammengesetzte Gele widersinnig. An Stelle der vielen einzelnen Namen sollten nur einzelne größere Gruppen näher bezeichnet werden.

Die kolloiden Körper verteilen sich im Mineralreich auf ganz bestimmte Gruppen. Sie fehlen den Gruppen der Elemente, Sulfide, wasserfreien Oxyde, Haloidsalze, Aluminate und Ferrate, Borate, Nitrate, Jodate, Carbonate, Chromate, Wolframate, Uranate (Urangummierz?), Tellurate, wasserfreien Phosphate, Arsenate, Vanadinate, Niobate und Tantalate, der Gruppe der wasserfreien Silicate, der Titano- und Zirkonosilicate.

Die Gele des Mineralreiches verteilen sich auf die Gruppen der Hydroxyde (Opal, Stilpnosiderit u. a.), der Sulfate, wasserhaltigen Phosphate (Delvauxit), Arsenate (Pittizit), der wasserhaltigen Antimonate (Bleiniere), der wasserhaltigen Silicate und der Salze mit organischen Säuren (Dopplerit).

In den Erzlagerstätten spielen die Kolloide eine besondere Rolle, aber auch nur in der Oxydationszone. Cornu stellt die für die verschiedenen Erze wichtigen Kolloide in der zweiten angegebenen Arbeit zusammen.

Ref.: E. Kaiser.

40. R. Görgey (in Wien): Eine neue Apatitvarietät aus Elba (Centralblatt f. Min., Geol. u. Pal. 4909, 337).

In der Grube Speranza, San Piero in Campo sind schön violette Krystalle tafelig entwickelt, sodaß sie monoklinen Krystallen ähnlich werden.

Ref.: E. Kaiser.

41. A. Atterberg (in Kalmar): Analysen dreier Laterite aus Brasilien (Ebenda 364-366).

Verf. sucht an der Hand der Untersuchung einiger Proben aus der Gegend von Rio de Janeiro nachzuweisen, daß Kaolin wie Thonerdehydrat als ein typischer Bestandteil der Laterite anzusehen ist. Er will daraus den Schluß ableiten, daß die kieselsäurereicheren Silicate als Endproduct der Verwitterung Kaolin (nebst Nakrit) liefern, daß die kieselsäureärmeren Silicate aber nebst Eisenoxyd

Thonerdehydrat als Endproduct ergeben. Gegen diesen allgemeinen Schluß wendet sich M. Bauer in einer Bemerkung, der bereits früher (vergl. Ausz. diese Zeitschrift 47, 382-386) darauf hingewiesen hatte, daß in den Tropen Kaolin sich neben Hydrargillit bilde.

Ref.: E. Kaiser.

42. Alf. Himmelbauer (in Wien): Bemerkungen über das Phenylsulfid (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 396).

Das zum Gebrauche bei mikroskopischen Arbeiten als hoch lichtbrechende Flüssigkeit empfohlene Phenylsulfid hat nur einen Brechungsexponenten von 1,635 (für Na-Licht, 18 $\frac{1}{2}$ ), welcher sich durch Auflösen von Schwefel auf 1,641 steigern läßt, wonach es aus der Liste der hoch lichtbrechenden zu streichen ist.

43. Derselbe: Neue Mineralvorkommen aus Niederösterreich (Ebenda 397—398).

Prehnit von Horn, mit {004}, {110}, {010} tafelig nach {004}, auftretend in zersetzten Feldspatindividuen eines diorit-pegmatitischen Ganggesteins, in welchem vornehmlich ein dem Albit nahestehender Plagioklas zu Prehnit umgewandelt ist. Als weitere Neubildung tritt in Hohlräumen Klinozoisit auf.

Klinozoisit von Hardegg, in Calcit eingebettet, mit  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\{110\}$ , nach der b-Axe gestreckt. Ref.: E. Kaiser.

44. G. Spezia (in Turin, †): Über das metallische Natrium als die angebliche Ursache der natürlichen blauen Farbe des Steinsalzes (Ebenda 398—404).

Anschließend an die Untersuchungen von Focke und Bruckmoser (Ausz. diese Zeitschr. 45, 418) und Siedentopf (Ausz. diese Zeitschr. 44, 185), die Cornu (Ausz. diese Zeitschr. 49, 406—407) auf Grund eigener Beobachtungen dahin zusammenfaßte, daß das natürliche blaue Steinsalz durch metallisches Natrium gefärbt wurde, unternahm Verf. chemische Versuche am Staßfurter Steinsalz.

Das Vorhandensein von metallischem Natrium im blauen Steinsalz müßte sich in einer alkalischen Reaction der Lösung zeigen.

In Lösungen von farblosem Steinsalz verschiedener Vorkommen wurde eine geringe Alkalinität nachgewiesen, während andere ganz neutral reagierten. Nachgewiesene kleine Spuren von Alkalinität im blauen Steinsalz, die ebenso im farblosen Steinsalz auftreten, können darnach nicht direct vom Pigment abhängen.

Aus den Versuchen von Siedentopf berechnet sich, daß das blaue Steinsalz  $\frac{1000000}{1000000}$  Natrium-Metall enhalte. Lösungen mit  $Na: H_2O = 4:400000$  gaben eine sehr deutliche alkalische Reaction; leichte Spuren von Alkalinität wurden sogar in einer Lösung im Verhältnis  $Na: H_2O = 4:4000000$  wahrgenommen, während entsprechende Lösungen von blauem Steinsalz gleiche Reaction nicht zeigten.

Ebenso wie diese und andere chemische Untersuchungen gegen die Anwesenheit von metallischem Natrium im blauen Steinsalz sprechen, so können auch die Lagerungsverhältnisse nicht im Sinne von Siedentopf gedeutet wer-

den, daß die den Erdhoden durchziehende Becquerel-Strahlung die Färbung hervorrufe.

Darnach bleibt die Frage nach der Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes noch offen.

Ref.: E. Kaiser.

45. C. Gagel und H. Stremme (beide in Berlin): Über einen Fall von Kaolinbildung im Granit durch einen kalten Säuerling (Centralbl f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 427—437, 467—475).

An der Austrittsstelle des Elisabethenbrunnens in Gießhübel in Böhmen beobachtete Gagel bei einer tiefen Ausschachtung, daß der Granit bis auf 50 m Tiefe und 30—40 m Durchmesser unter Erhaltung der Structur in Kaolin umgewandelt war. Aus der räumlichen Verknüpfung schließt er auf einen genetischen Zusammenhang der Kaolinbildung mit dem austretenden Mineralwasser.

Die Analysen geben:

- A. Vorkommen in der Tiefe des Schachtes, schneeweiß, anscheinend vollständig kaolinisierter grobkörniger Granit;
- B. wie A, nur umgewandelter feinkörniger Granit (Aplit?);
- D. Völlig kaolinisierter grobkörniger Granit, intensiv rot gefärbt.

Außerdem wurden die feinsten Abschlämmproducte analysiert und endlich ein möglichst frischer in der Nachbarschaft entnommener Granit verglichen:

	A. Weiß:	B. Weiß:	D. Rot:	Bauschana feinste schlämmpre A. + B.	n Ab- oducte von	Frischer Granit:
$SiO_2$	69,87	64,68	67,54	49,71	47,78	71,67
$TiO_{2}$	0,10	Spur	0,10	0,40	0,26	0,14
$Al_2O_3$	17,41	24,93	21,34	35,20	34,07	14,64
$Fe_2O_3$	0,69	0,46	2,26	1,22	3,54	1,19
FeO	3,02	0,26	0,40	0,24	0,12	1,08
CaO	0, 20	0,10	0,15	0,17	0,57	0,38
MgO	0,15	0,06	0,07	0,43	0,23	0,18
$K_2O$	0,36	0,29	0,33	0,54	0,67	5,20
$Na_2O$	0,16	0,08	0,09	0,06	0,28	3,23
$H_2O$	6,33	8,62	7,33	12,13	11,67	1,71
$CO_2$	1,49			Spur	0,24	0,00
$SO_3$	0,06	0,13	Spur	0,45	0,28	0,18
$P_2O_5$	0,11	0,18	0,14	0,12	0,18	0,24
	99,95	99,79	99,72	99,74	99,86	99,84

Die Thonbestimmung der Schlämmproducte im zugeschmolzenen Glasrohr bei 220° mit verdünnter  $SO_4H_2$  ergab:

V	Veißer Kaolin A. + B.	Roter Kaolin D.
a) Unzersetzte Silicate und Quarz	12,25	11,32
b) Zersetztes Silicat (Kaolin) SiO <sub>2</sub>	39,96	39,59
$Al_2O_3$	33,98	33,50
$Fe_2O_3$		2,92
$H_2O$ (bei 1050 und Glühverlust)	12,76	12,32
	99,90	99,65

Stremme spricht sich besonders über die Bedeutung aus, die die Untersuchungen von Gagel für die Frage der Ursachen der Kaolinisierung haben durch den Nachweis, daß  $CO_2$  eine Kaolinisierung hervorrufen kann, anderseits für die Kenntnis der Eisenoxyderze, da der untersuchte Kaolin stellenweise einen erhöhten Eisenoxydgehalt zeigt und da hier die wasserärmere oder wasserfreie rote Form der Eisenoxyderze gebildet ist, für die sich schon einige allgemeine Bildungsbedingungen ergeben.

46. A. Sachs (in Breslau): Das erstbekannte schlesische Topasvor-kommen (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 438-439).

Fundort: Striegau. Die Stufe besteht zu unterst aus Kalifeldspat, der von zahlreichen Axinitkrystallen und dieser wieder von Desmin überzogen ist. Topas ragt neben zahlreichen Quarzen hervor.

Ref.: E. Kaiser.

- 47. E. Weinschenk (in München): Die kosmische Natur der Moldavite und verwandten Gläser (Ebenda 1908, 737—742).
- A. Rzehak (in Brünn): Die angeblichen Glasmeteoriten von Kuttenberg (Ebenda 1909, 452-462).

Franz E. Suess (in Wien): Notizen über Tektite (Ebenda 462-467).

E. Weinschenk (in München): Zum Streit über die Echtheit der Moldavite (Ebenda 545-560).

Aus Kuttenberg in Böhmen stammende Glaskugeln spricht Weinschenk für Moldavite an unter Hinweis darauf, daß sie weit außerhalb des Gebietes bekannter Moldavitfunde (vergl. Ausz. diese Zeitschr.  $\bf 33,\ 649-650)$  gefunden wurden.

Die Oberfläche des einen aquamarinfarbenen Stückes zeigt eine ca. ½ mm starke, oberflächlich rauhe und wie abgerieben aussehende, dunkelbraune, matte Rinde von Glas, die außerordentlich spröde und zerbrechlich ist und sich leicht von dem compacten Glaskörper abhebt. Diese Rindenschicht soll einen stricten Beweis für die kosmische Natur der Moldavite ergeben. Eine künstliche Entstehung erscheint Weinschenk ausgeschlossen; sie soll vielmehr als ein Umschmelzungsproduct des Moldavits anzusehen sein.

Rzehak weist dem gegenüber nach, daß es sich nicht um Moldavite handelt. Die von Weinschenk beschriebene Rinde wird verglichen mit den Rinden auf künstlichen Gläsern, die längere Zeit in dem Erdboden gelegen haben.

Auch Suess spricht sich gegen die kosmische Natur dieses Fundes aus, wobei er Bestimmungen des Brechungsexponenten von F. Becke mitteilt. Dieser brachte die Kugeln, die untersucht, aber nicht verletzt werden durften, in einen Glastrog mit planparallelen Wänden und füllte Flüssigkeiten von verschiedener Lichtbrechung ein. Ein Spalt einer Na-Flamme zeigt keine Verschiebung, wenn die Brechungsexponenten von Lösung und Object gleich waren. Gegenüber den Brechungsexponenten von Moldavit (vergl. auch Schwantke, Ausz. dieses Heft S. 392) mit 4,488-1,495 zeigten die Kugeln Brechungsexponenten von 4,556 bezw. 4,544.

Weinschenk verteidigt seine Auffassung, wobei er auf die verschieden hohen beobachteten specifischen Gewichte hinweist (Moldavite 2,348—2,385, Billitonite 2,443—2,503, Australite 2,449—2,470, Tektit von Kälna bei Starby,

Schweden, 2,707, Australit von Broken Hill 3,78), deren Wechsel auch auf wechselndes Brechungsvermögen hindeute. Sowohl specifisches Gewicht wie Brechungsvermögen könnten zur Beweisführung gegen die kosmische Natur nicht herangezogen werden. Die Oberflächenskulptur könne durch Verwitterung nicht gebildet werden.

Weinschenk betrachtet die Kuttenberger Funde als Repräsentanten neuer Gruppen von Tektiten.

Suess bespricht in der angeführten Arbeit einen Fund eines aus »reinem Glas bestehenden Meteoriten«, der von Eichstädt geschildert wurde (Geol. Fören. Förhandl. 1908, 30, Heft 5). Fundort: Hof Kälna, Kirchspiel Starby, Prov. Kristianstad, Schweden.

Das Stück ist im auffallenden Lichte tiefschwarz, mit lebhaftem lackartigem Glanze, im durchfallenden Lichte tiefbraun durchsichtig. Hohes spec. Gewicht 2,707. Die Oberfläche ist chagrinartig mit firnißartigem Glanze, entsprechend Schmelzrinden der Steinmeteoriten. Es liegt eine weitere neue Art von Tektiten vor.

Ref.: E. Kaiser.

48. Fr. Tućan (in Zagreb, Kroatien): Kurze Notiz über Dolomit (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 4909, 506-509).

Dolomite des kroatischen Karstgebietes enthalten Chlornatrium in größerer Menge wie Kalksteine, wogegen gangförmige Dolomite aus der Fruška gora in Kroatien keine Spur von Chlornatrium enthalten.

Ref.: E. Kaiser.

49. L. Milch (in Greifswald): Über Eiskrystalle (Ebenda 532-536).

Wachstumsformen von Eiskrystallen, auf der Oberfläche mehrere Tage alten Eises gebildet, von mehreren cm Durchmesser, bei unter 0,5 mm Dicke zeigten sechsstrahlige Tafeln oder Krystallskelette mit federförmiger Streifung, wodurch sie sich von Schneekrystallen unterscheiden. Die Tafeln sind aus der untersten, der Eisoberfläche zunächst liegenden Luftschicht durch Sublimation entstanden, wobei Unebenheiten in der Eisoberfläche als Ansatzpunkte dienten.

Ref.: E. Kaiser.

50. P. A. Wagner (früher in Freiberg i. S., jetzt in Johannesburg): Über skelettförmigen Apatit aus dem Kimberlit der De Beers-Grube, Kimberley, Südafrika, und die Anwendung einer Kochsalzschmelze zum Nachweis desselben (Ebenda 550—552).

Die Grundmasse, zum größten Teil aus Serpentin und Calcit bestehend, ist stellenweise sehr reich an Apatitsäulchen, die zum Teil scharf begrenzt durch Prisma und Pyramide, zum Teil stark abgerundet sind und skelettförmig zonaren Aufbau dadurch zeigen, daß parallel den Prismen und Pyramidenflächen verschieden gestaltete, zum Teil symmetrisch angeordnete Hohlräume entwickelt sind.

Als Lösungsmittel des Apatits, welches die anderen Bestandteile nicht angreift, benutzt Verf. geschmolzenes Kochsalz, das mit etwa 10 g des Gesteines in gleicher Menge im Porzellantiegel in einem Gaswindofen 4 Stunden im geschmolzenen Zustande gehalten wurde. Nach langsamem Abkühlen zeigten sich in dieser Kochsalzschmelze zahlreiche Apatitsäulchen.

Ref.: E. Kaiser.

409

51. V. Dürrfeld (in Straßburg i. Els.): Whewellit von der Grube St. Sylvester bei Urbeis im Weilertal (Vogesen) (Gentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 4909, 553-554).

Vergl. Ungemach, Ausz. diese Zeitschr. 50, 295—296. Whewellit sitzt auf Siderit, bezw. auf Fahlerz und Siderit oder Siderit und Zinkblende auf und zeigt {001}, {010}, {130}, {120}, {230}, {101}, {011}, {014}, {112}, {102}, {132}, an einer anderen Stufe {110}, {230}, {120}, {101}, {001}, {014}, {014}, {112}.

Ref.: E. Kaiser.

52. J. Höfle und G. Vervuert (in München): Über Kaliumquecksilberjodid (Ebenda 554--555).

In Abänderung der Goldschmidt'schen Darstellungsweise (vgl. Ausz. diese Zeitschr. 7, 306) rühren Verf. das Quecksilberjodid erst mit wenig Wasser zu einem dicken, gleichmäßigen Brei, in welchem gepulvertes Jodkalium unter stetigem Umrühren eingetragen wird. Der Wasserüberschuß wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zum Beginn des Auskrystallisierens entfernt. Es gelang in der Lösung ein spec. Gewicht von 3,22 zu erhalten.

Ref.: E. Kaiser.

53. E. Dittler (in Wien): Umwandlungspseudomorphose von Dolomit nach Calcit aus Schemnitz, Ungarn (Ebenda 555-557).

Calcit ist in ein inhomogenes Gemenge umgewandelt, in dem Kalk und Magnesia auftreten, welche letztere zum Teil durch isomorphes Eisencarbonat ersetzt ist.

Ref.: E. Kaiser.

54. C. Doelter (in Wien): Heizmikroskop mit elektrischer Heizung (Ebenda 567-574).

Ausführlichere Beschreibung des von der Firma C. Reichert in Wien angefertigten Instrumentes. Zwei besondere Öfen dienen für Untersuchungen von Präparaten bei höheren Temperaturen, bezw. Untersuchungen von Schmelz- und Krystallisationsvorgängen. Für die ersten Untersuchungen dient ein Ofen von 80 mm Höhe und 42 mm lichter Weite.

Temperaturmessung erfolgt mit einem Platin-Rhodium-Element, dessen Lötknopf in unmittelbarster Nähe des zu untersuchenden Präparates liegen muß. Bei höheren Temperaturen muß eine Bogenlampe zur Beleuchtung genommen werden. Der Ofen ließ Beobachtungen bis 4200° zu.

Der zweite Ofen sollte Temperaturen bis 16000 geben. Er hatte eine Heizröhre von 10 cm Höhe.

Zur Kühlung der Linse erwies sich am besten ein sehr breites ringartiges Reservoir, durch das beständig das Wasser der Wasserleitung durchfließt.

Ref.: E. Kaiser.

55. Br. Baumgärtel (in Claustal, Harz): Über Sphärosiderite in unmittelbarer Nachbarschaft des Rammelsberger Kieslagers (Ebenda 577 bis 582).

Die grauschwarzen Knollen, Linsen oder plattgedrückte Kugeln, mit größtem Durchmesser zumeist 40-45 cm, treten im Hangenden des Erzlagers auf. Sie 410

enthalten als innere Ausfüllung oder in einem Ringe Baryt mit Quarz und Eisenspat, endlich als letzte Bildung Gyps. Die Gebilde enthalten zahlreiche Versteinerungen. In Hohlräumen tritt Pyrit, Baryt, Quarz, Zinkblende auf.

Das Auftreten dieser Erzkugeln in unmittelbarer Nachbarschaft des Rammelsberger Erzlagers ist für die viel umstrittene Frage der Genesis des Erzlagers wichtig.

Ref.: E. Kaiser.

56. L. Weber (in Freiburg i. d. Schweiz): Über die Brechungsexponenten des Apatit von der Knappenwand (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 594—596).

Die Angaben von Zimányi (diese Zeitschr. 22, 349) über die Brechungsexponenten dieses Vorkommens stimmen nicht mit den Schlüssen von Baumhauer (diese Zeitschr. 45, 555) überein. Verf. unternahm deshalb eine neue Bestimmung für das angegebene Vorkommen und erhielt für die Hauptlinien des Heliumspektrums folgende Werte (I., II., III.):

		He rot (668)	He gelb (588)	<i>He</i> grün (502)	<i>He</i> indigo (447)
		0,00	0,00	0,00	0,00
I.	8 (U	$1,6326 \\ 1,6355$ 29	$1,6356 \\ 1,6386 $ 30	$1,6412 \\ 1,6443$ 31	1,6463 $1,6495$ $32$
II.	ε ω	$\left\{ \begin{array}{c} 4,6326 \\ 4,6355 \end{array} \right\}$ 29	$\left\{ \begin{array}{l} 4,6357 \\ 4,6387 \end{array} \right\}$ 30	1,6413 1,6444 } 31	1,6464 $1,6496$ 32
III.	ε ω	$1,6325 \\ 1,6355$ 30	$\left\{ \begin{array}{c} 4,6355 \\ 1,6387 \end{array} \right\}$ 32	$\left\{ \begin{array}{c} 1,6417 \\ 1,6449 \end{array} \right\}$ 32	$1,6465 \ 1,6499 \ 34$

Diese Werte stimmen mit den Baumhauer'schen Schlüssen besser überein.

Ref.: E. Kaiser.

## 57. R. Lang (in Tübingen): Über Kaolinit in Sandsteinen des schwäbischen mittleren Keupers (Ebenda 596—599).

Anschließend an die Beobachtungen des Referenten (Ausz. diese Zeitschr. 47, 421) über das Auftreten von Kaolinit in schwäbischem Stubensandstein, weist Verf. nach, daß es sich nicht um eingeschwemmtes Verwitterungsproduct des Feldspats handelt, sondern daß er als Neubildungsproduct aus Wasserlösung in den Hohlräumen abgeschieden ist. Aus den Beobachtungen an einer Stelle schließt Verf., daß die Kaolinitbildung nur in geologisch allerjüngster Zeit erfolgt sein kann, was er auf die Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers (vergl. Gagel und Stremme, Ausz. dieses Heft, S. 406) zurückführt. Jedoch muß ein Teil der Kaolinbildung schon in die Keuperzeit zurückverlegt werden.

Ref.: E. Kaiser.

## 58. J. Niedźwiedzki (in Lemberg): Zur mineralogischen Terminologie (Ebenda 664—663).

Als Mineraloide bezeichnet Verf. die bloß mineralähnlichen Körper, die (soweit sichtbar) amorphen homogenen Naturkörper, also vorwiegend Gele und Gläser, als Krystallite die Mineralien.

Ref.: E. Kaiser.

### 59. R. Löffler (in Tübingen): Über die optischen Anomalien des gesteinsbildenden Apatits (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 666—667).

Mikroskopische Apatite zeigten in Querschnitten im convergenten Lichte ein sich schwach, aber deutlich öffnendes Axenkreuz mit negativer spitzer Bisectrix.

Ref.: E. Kaiser.

### 60. R. Bellini (in Neapel): Über das Vorkommen des Pelagosit auf der Insel Capri (Ebenda 667).

Ein schwärzlich grauer Überzug mit pechartigem Glanze auf Kalkfelsen im Meeresniveau im südlichen Teile der Insel, etwas Aluminiumsilicat enthaltend.

Ref.: E. Kaiser.

### 61. R. Brauns (in Bonn): Die Brechungsexponenten einiger künstlicher Edelsteine (Ebenda 673-677).

Das Material stammte von der »Deutschen Edelsteingesellschaft m. b. H., Idar«.

Als synthetischer Alexandrit bezeichnetes Material erwies sich als Korund.

		Li	Na	Tl
*Alexandrit«	w	1,7652	1,7686	1,7725
	3	1,7569	1,7605	1,7646
Farbloser Korund	ω	1,7643	1,7681	1,7717
	3	1,7563	1,7599	1,7634
Dunkelroter Korund	ω	1,7680	1,7709	
	ε	1,7598	1,7629	

Steigen der Lichtbrechung mit der Intensität der Färbung.

Gegenüber den echten Rubinen unterscheiden sich die synthetischen Steine durch größere Reinheit, das Fehlen feinster mikroskopischer Einschlüsse und zum Teil deswegen durch etwas grellere Färbung und das Fehlen des zarten Schimmers, der den echten Rubin auszeichnet. Eine Unterscheidung nach diesen Gesichtspunkten kann jedoch nur der erfahrene Juwelier durchführen.

Ref.: E. Kaiser.

#### 62. St. J. Thugutt (in Warschau): Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Zeolithe (Ebenda 677—686).

Für die Aufstellung einer Zeolithformel sind absolute Homogenität und der Zerkleinerungszustand des untersuchten Materials streng zu beachten. Es wurde an Hand von 26 Zeolithen die Abhängigkeit des Wassergehaltes von der Oberflächenenergie vorgeführt und speciell Natrolith und Apophyllit als Vertreter von Stoffen untersucht, die beim Feinpulvern aus der Luft Wasser aufnehmen bezw. abgeben. Die Menge des neu aufgenommenen Wassers steht in keinem Verhältnis zu der Menge des ursprünglich vorhandenen. Das neu aufgenommene Wasser wird chemisch gebunden. Ebenso wie Hillebrand (Ausz. diese Zeitschrift 48, 123—124) verlangt Verf., daß das Wasser der Zeolithe einmal im groben und dann im feineren, zur Gesamtanalyse bestimmten Pulver bestimmt werden muß. Ein Trocknen vor der Analyse bei 100° ist unzulässig.

Die Einzelheiten der mitgeteilten Analysen müssen im Original verglichen werden.

Ref.: E. Kaiser.

63. A. Sigmund (in Graz): Über ein Nephritgeschiebe von außergewöhnlicher Größe aus dem Murschotter bei Graz (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 686—688).

897 g schwer, prächtig lauchgrün mit braunschwarzen Striemen, mit concentrisch schaliger Structur.

Neben Nephritgeschieben wurden Geschiebe von Lazulith gefunden.

Die Heimat der Nephrite ist im steirischen Oberlande, wahrscheinlich im Gebiete der Mürz, zu suchen. Ref.: E. Kaiser.

64. B. Karandéeff (aus Moskau; in Berlin): Thermische Analyse des Systems K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—KF (Ebenda 728—733).

Die Componenten KF und  $K_2SO_4$  und die aus ihnen hergestellten Mischungen verschiedener Zusammensetzung wurden im Platintiegel geschmolzen und die Temperatur mittelst eines Platin-Platinrhodium-Thermoelements und eines Zeigergalvanometers verfolgt.

Erstarrungstemperaturen der reinen Componenten  $K_2SO_4$  1074°, KF 867°.

Als Umwandlungspunkt von  $K_2SO_4$  wurde im Mittel 5990 gefunden.

Das Temperatur-Concentrationsdiagramm des Systems  $K_2SO_4$  – KF wie die Erstarrungscurven werden genauer zahlenmäßig und graphisch gegeben und beschrieben. Das Doppelsalz  $K_2SO_4$ , Kh zeigt Haltepunkte der Erstarrungscurve bei 887°; der weitere Verlauf ist stetig bis 578°, wo ein schwacher, aber in jedem Falle bemerkbarer Knick auftritt. Bis 70° verlaufen die Kurven wieder stetig. Der Knick bei 578° ist wahrscheinlich durch Zersetzung des Doppelsalzes in seine Componenten bedingt. Das Doppelsalz ist nur beständig zwischen 887° und 578°.

Ref.: E. Kaiser.

65. E. Rimann (in Dresden): Der kalkspatführende Granit von Schmiedeberg im Riesengebirge (Ebenda 767—777).

Untersucht wurde ein aus dem Centralgranit des Riesengebirges ausstrahlender Gang, der in dem Magneteisensteinbergbau von Schmiedeberg aufgeschlossen ist.

Der Granit enthält Orthoklas, Mikroklin, Albit constant verbreitet; lokal angereichert sind Quarz, Calcit, Biotit, Fluorit, Zinkblende und Pennin. Außerdem wurden noch beobachtet: Magnesit, Topas in bis 1 mm großen Körnern, Turmalin, Apatit als Einschluß in Feldspäten wie in Calcit, Beryll in wenige mm langen grünen Säulchen, Lithionit, Arsenkies, Kupferkies, Magnetkies, Pyrit, Orthochlorit. Zinkblende tritt sowohl unter Mineralien der Phase der magmatischen Erstarrung wie unter den pneumatolytischen Mineralien auf, in scharfen Krystallen wie abgerundeten Körnern; Farbe honiggelb bis spessartinrot. Auf den Kluftflächen wurde ein Zeolith beobachtet, der noch weiter untersucht werden soll.

Besonders behandelt wird das Auftreten des Calcit, der in farblosen mm bis em großen Körnern, nur selten verzwillingt, den Zwischenraum zwischen den Feldspäthen ausfüllt. Er führt Einschlüsse der meisten übrigen Gesteinscomponenten. Außerdem tritt er in Trümern in anderen Gemengteilen auf.

In der Nachbarschaft eines Calcitkernes ist eine endomorphe Contactbildung eingetreten, indem hier eine intensivere Trübung des Orthoklas und eine Anreicherung an sulfidischen Erzen erfolgte. Der Calcit muß darnach durch Aufnahme von Bruchstücken sedimentärer Kalksteine in das Gesteinsmagma gelangt sein. Verf. schließt aus seinen Beobachtungen, »daß Kalkspat, ohne zu dissociieren und ohne zur Bildung kalkreicher Silicate Veranlassung zu geben, in das Magma eingeschmolzen und als Kalkspat wieder ausgeschieden werden kann.« (Vgl. auch Ausz. diese Zeitschr. 47, 387.)

### 66. E. Kaiser (in Gießen): Das Steinsalzvorkommen von Cardona in Catalonien (N. Jahrb. f. Min. usw. 1909, 1, 14-27, 3 Tafeln).

Über das schon den Alten wohlbekannte Steinsalzvorkommen von Cardona sind sehr widersprechende Ansichten in der Literatur vorhanden. Es liegt nicht, wie vielfach angegeben wird, in Steinsalzbergen frei zutage, sondern ist von Letten, Mergeln und Sandsteinen überdeckt, in denen große halbkreisförmige Nischen aufgeschlossen sind. Das Salz ist stark gefältelt, was namentlich in den oberen Teilen besonders auffällt. Oberflächlich zeigt das Salz prächtige Auslaugungserscheinungen, Erosionsformen, die durch die auch dem Gebiete von Cardona nicht fehlenden Regengüsse hervorgerufen sind. Es sind der Karrenbildung des Gyps und Kalk analoge Formen. Als Kruste und Stalaktiten in natürlichen oder künstlichen Höhlungen zeigt sich secundäres Steinsalz.

Dem klaren Steinsalze sind Steinsalzkrystalle ohne fremde Mineralschicht eingeschaltet, die erkennbar sind durch die an der Oberfläche der einzelnen Krystalle vorhandenen Vertiefungen, zumeist deutliche Ätzfiguren, die mit Flüssigkeit, wohl der Mutterlauge der Krystallisation, ausgefüllt sind.

Ref.: E. Kaiser.

### 67. R. Brauns (in Bonn): Sanidin vom Leilenkopf bei Niederlützingen (Ebenda 43-59).

In Basalttussen sich Sanidineinschlüsse, klar durchsichtig, oberslächlich oft angeschmolzen, die stellenweise, namentlich in Vertiefungen, Krystallsächen erkennen lassen, zumeist nur Spaltslächen nach {001} und {010}. Sanidinauswürslinge von Weibern zeigten {010}, {110}, {130}, {001}, {021}, {101}, {111}; Zwillinge nach dem Bavenoër Gesetz.

Ähnliche Sanidinkrystalle und Bruchstücke wurden bei Wehr, wie Weibern ehenfalls in der Umgebung des Laacher See-Gebietes, gefunden. Die Funde von Wehr zeigten {410}, {430}, {010}, {001}, {201}, Manebacher Zwillinge.

Aus einem Bavenoër Zwilling (Leilenkopf) wurden Präparate zur optischen Untersuchung geschnitten, die geneigte Dispersion,  $\varrho < v$ , Winkel der optischen Axen 46° (Na) ergaben. Spec. Gewicht 2,57.

Die chemische Zusammensetzung der Sanidine vom Leilenkopf ergab eine Analyse von M. Lubinski in I., mit der eine ältere Analyse des Sanidins von Wehr durch Lemberg unter II. verglichen wird:

	I.	II.
$SiO_2$	63,89	64,55
$Al_2O_3$	20,66	19,20
BaO	0,94	1,34
$Na_2O$	2,22	3,13
$K_2O$	12,60	41,61
Eisen	Spur	
$H_2O$		0,17
	100,31	100,00

Die Sanidinauswürflinge sind im Gebiet von Leucitphonolith und Nephelinbasalt gefunden worden. Zu den meist nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingten Sanidinen benachbarter Trachyte bestehen ebenfalls keine Beziehungen. Es ergibt sich, daß die Sanidine zu keinem der in der Nachbarschaft an der Oberfläche anstehenden Gesteine ihrer Entstehung nach in Beziehung stehen. Die Krystalle müssen vielmehr in der Tiefe als aufgewachsene Krystalle gebildet worden sein. (Vgl. auch Ausz. in diesem Heft S. 395.)

Ref.: E. Kaiser.

# 68. L. Milch (in Greifswald): Über Zunahme der Plasticität bei Krystallen durch Erhöhung der Temperatur. Erste Mitteilung: Beobachtungen an Steinsalz (N. Jahrb. f. Min. usw. 1909, 1, 60—72).

Spaltungsstücke und -stäbchen von Steinsalz konnten nach Erwärmen über einer Alkoholflamme oder im Heizschrank leicht gebogen werden. Stäbchen, die 20 Minuten einer Temperatur von 2050 ausgesetzt waren, ließen sich sehr leicht und sehr deutlich biegen. Nach der Biegung ist die convexe Seite des Stückes (Biegung erfolgte in einer Fläche von {100}, sodaß eine Hexaëderkante das Maß der Biegung angibt) matt, mit deutlicher Runzelung versehen als Folge verschiedener Streifensysteme. Als Translationsflächen kommen in erster Reihe Flächen von {110} in Frage, deren Zonenaxe mit derjenigen {100}-Kante zusammenfällt, um welche die Krümmung vorgenommen wurde. Die concave Seite der Stäbe ist ähnlich verändert. Die Flächen, in denen die Biegung erfolgte, erscheinen zunächst glatt, unter dem Mikroskope zeigen sie aber auch sehr deutlich compliciertere Streifensysteme.

Die gekrümmten Stäbehen lassen sich in der Längsrichtung (senkrecht zur Krümmung) noch gut spalten. Quer dazu ist die Spaltbarkeit an den Enden gut, in der Mitte aber unregelmäßig; hier macht sie einem typisch muscheligen Bruche Platz. Parallel zur Krümmung ist die Spaltbarkeit erhalten, wenn auch die einzelnen Spaltrisse nicht genau parallel verlaufen.

Eine Änderung der optischen Verhältnisse ist recht gering, im Gegensatz zu Beobachtungen von O. Mügge. Das Fehlen oder Zurücktreten der Anomalien führt Verf. auf eine sehr bedeutende Verminderung der Reibung durch Temperaturerhöhung zurück.

Es ließen sich auch Biegungen um beliebige, krystallographisch nicht definierbare Richtungen mit Leichtigkeit durchführen.

Torsionsversuche zeigten, daß sich in der Alkoholflamme Steinsalzsäulchen völlig drehen ließen, ohne daß sich Sprünge ausbildeten.

Ref.: E. Kaiser.

- 69. H. Thiene (in Jena): Über Apatit und Beryll von Donkerhoek (Deutsch-Südwestafrika) (N. Jahrb. f. Min. usw. 1909, 1, 97—101, 4 Tafeln).
- 4. Apatit, der Farbe nach sehr wechselnd; neben wasserklar gelb, blaßviolett, hellgrün, hellblau, schwach rosa, weinrot. Formen:  $\{40\overline{1}0\}$ ,  $\{41\overline{2}0\}$ ,  $\{21\overline{3}0\}$ ,  $\{0001\}$ ,  $\{10\overline{1}4\}$ ,  $\{40\overline{1}2\}$ ,  $\{20\overline{2}1\}$ ,  $\{11\overline{2}1\}$ ,  $\{21\overline{3}1\}$ . Spec. Gewicht 3,21. Fl-, aber kein Cl-Gehalt.
- 2. Beryll wasserklar, weingelb, blaßgelb, blaßblau (Aquamarin) und blaßgrün (Smaragd). Formen: {0001}, {10\overline{10}}, {11\overline{20}}, {21\overline{30}}, {10\overline{11}}, {14\overline{22}}, {14\overline{21}}, {24\overline{31}}. Ausbildung durchweg dicktafelig. Spec. Gewicht 2,713. Die auftretenden Ätzfiguren erfahren eine eingehendere Beschreibung. Sie zeigen sich auf {10\overline{10}}, seltener auf {14\overline{20}} und {0001}, weit seltener auf {14\overline{21}}. Die aus den Ätzfiguren sich ergebende Lichtfigur zeigte auf {0001} einen sechsstrahligen, parallel {10\overline{10}} liegenden Stern, während einzelne Krystalle auch auf den Prismenflächen {10\overline{10}} gute, zum Teil complicierte Lichtfiguren ergaben, die sich ausmessen ließen.

70. H. E. Boeke (in Halle, früher in Leipzig): Rinneït, ein neu gefundenes eisenchlorürhaltiges Salzmineral (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 72-75).

Derselbe: Das Rinneïtvorkommen von Wolkramshausen am Südharz. Ein Beitrag zur Salzpetrographie (N. Jahrb. f. Min. usw. 1909, 2, 19—56).

0. Schneider (in Berlin): Zur Krystallform des Rinneïts (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, 503-506).

Das von Boeke als Rinneït bezeichnete Mineral fand sich zuerst der Schichtung des Hartsalzes parallel eingelagert als primäres Mineral in linsenartigen Massen auf den Nordhäuser Kaliwerken. Es ist frisch wasserklar, läuft jedoch bald gelb an. Die Analysen ergaben:

	I.	II.	Mittel:	Berechnet
Fe	13,91	13,96	13,94	13,67
K	28,68	29,11	28,90	28,71
Na	5,69	5,53	5,64	5,64
Cl	51,94	51,80	51,87	51,99
Br	0,04	0,04	0,04	
	100,26	100,44		

Es entspricht dies  $FeCl_2$ . 3KCl. NaCl.

Beim Erhitzen tritt leicht Schmelzung ein. Umkrystallisation aus Wasser ist nicht möglich. Geschmack nach Tinte, jedoch stärker zusammenziehend. Spec. Gewicht 2,3474 (bei 140).

Krystalle wurden später O. Schneider vorgelegt sowohl von den Nordhäuser Kaliwerken wie von der Gewerkschaft Hildesia zu Diekholzen bei Hildesheim. Schneider wies das von Boeke aus Spaltrissen angenommene hexagonale Krystallsystem nach: a:c=4:0,5757 berechnet aus dem an der Kante  $(10\overline{1}1):(11\overline{2}0)$  gemessenen Winkel von  $61^{0}21'$ . Boeke bestimmte an einem Krystall des Vorkommens von Hildesia denselben Winkel zu  $61^{0}17'$ .

Bocke wies an künstlich hergestellten Rinneïtkrystallen {1011}, {1120}, selten auch {0001} nach mit

Beobachtet:
$$(11\overline{2}0): (\overline{1}2\overline{1}0) = 60^{\circ} 0' \qquad 60^{\circ} 0'$$

$$(10\overline{1}1): (\overline{1}101) \qquad 57 \quad 22 \qquad -$$

$$(10\overline{1}1): (11\overline{2}0) \qquad 61 \quad 18 \qquad 61 \quad 19$$

$$\alpha: c = 4: 0,5766.$$

Spec. Gewicht 2,3474 bei 140, pyknometrische Bestimmung. Topische Parameter  $\chi = 7,7480$ ,  $\omega = 4,4674$  (Mol.-Gewicht 408,91). Boeke schließt auf ditrigonal-skalenoëdrische Symmetrie.

Spaltbarkeit nach {1120}. Härte fast 3.

Brechung und Doppelbrechung wurden an Prismen aus der Zone der c-Axe gemessen, wobei, weil das Salz sich nicht genügend polieren läßt, die Prismenflächen mit Deckgläschen beklebt wurden.

	Li	Na	Tl
ω	1,5836	1,5886	1,5930
3	1,5842	1,5894	1,5939
$\varepsilon - \omega$	0,0006	0,0008	0,0009

Anomale Polarisationstöne in Keilen parallel zur c-Axe, erklärbar aus der Zunahme der Doppelbrechung mit abnehmender Wellenlänge.

Das Nebengestein in der Nähe der Rinneïtlinsen ist nur äußerst wenig eisenchlorürhaltig, enthält auch fast kein Magnesium. Es besteht wesentlich nur aus Steinsalz, Sylvin und Anhydrit. Da ein derartiges Gestein nach der bisher üblichen Nomenclatur der Salzgesteine nicht zu bezeichnen war, veranlaßte Verf. Rinne ihm eine Übersicht über die zu verwendende Namengebung zur Verfügung zu stellen. Es wird vorgeschlagen, bei der Namengebung in der Salzpetrographie den »gewichtsprocentisch (oder vielleicht besser molekularprocentisch) vorherrschenden Bestandteil« zum Grundstock des Namens zu wählen und hieran die übrigen Mineralnamen, bei Häufung der Bestandteile in der charakteristischen Mineralcombination durch ein Adjectiv zuzufügen. (Beispiele: Halitanhydrit; anhydritischer Halitosylvin). Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, bezeichnet Verf. die Nebengesteine der Rinneïtlinsen als anhydritischen Halitosylvin und Anhydrithalit.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß neben Steinsalz, Sylvin, Anhydrit noch Glauberit auftritt, wobei rotfärbendes Eisenoxyd an den Rändern des Sylvins und der Steinsalzkörner angehäuft ist. Namentlich Steinsalz zeigt flüssige und gasförmige Einschlüsse.

Um die künstliche Rinneïtbildung  $^1$ ) einleiten zu können, wurden die Einzelsalze, wie die Systeme aus zwei und endlich allen drei Salzen näher untersucht (Eisenchlorürtetrahydrat  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ;  $KCl-NaCl-H_2O$ ;  $FeCl_2-KCl-H_2O$ ;  $FeCl_2-NaCl-H_2O$ ). Daraus folgt, daß Rinneït unterhalb  $26,4^0$  neben Lösung unbeständig ist, oberhalb  $26,4^0$  sich dagegen aus seinen Einzelsalzen bildet. Aus den Löslichkeitsbestimmungen wird eine Darstellung in einem Dreieck wie in einem Raumdiagramm gegeben. Zur Darstellung des Tripelchlorids empfiehlt es sich, eine Lösung von der Concentration 5,96 g NaCl, 20,90 g KCl, 423,4 g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , 55,4 g  $H_2O$  bei  $38^0$  zur Krystallisation zu bringen.

<sup>4)</sup> Dieser Teil der Arbeit wurde auch in den Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, phys.-math. Kl. 4909, 632, publiciert.

# XXVII. Bemerkungen zur Definition des Isomorphismus.

Von

#### C. Hlawatsch in Wien.

»Ex parte enim cognoscimus«. (I. Brief a. d. Korinther 13, 9).

#### Inhaltsübersicht.

Sei Sei	ite
Literaturverzeichnis	17
Einleitung	20
Definitionen älterer Autoren bis Retgers	24
Definition von Retgers und späterer Autoren	32
Definitionen aus einigen neueren Lehrbüchern (Bauer, Doelter, Groth,	
Klockmann, Miers, Naumann-Zirkel, Tschermak, Viola,	
Wallerant)	47
Ansichten über die Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle und Mischungen	
überhaupt	54
Definition von Isopolymorphismus (Isodimorphismus)	62
Einteilung nach Graden des Isomorphismus	64
Vorstellungen von der Structur isomorpher Mischungen	74
Orientierte Verwachsungen und ihr Verhältnis zu isomorphen Schichtkrystallen. 4	79
Definition des Isogonismus	81
	83
	88
Schluß	88

#### Literaturverzeichnis.

- 4. A. Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle. Braunschweig 4893.
- 2. Barchet, N. Jahrb. f. Min. usw., 4904, Beil.-Bd. 18, 377.
- 3. M. Bauer, Lehrb. d. Miner., II. Aufl. Stuttgart 1909.
- 4. Beudant, Ann. Min. 1817, 2, 1-32.
- 5. Derselbe, ebenda 1818, 3, 254.
- 6. Bodländer, N. Jahrb. f. Min. usw. 4899, Beil.-Bd. 12, 52.
- 7. L. Bourgeois, Bull. soc. franc. Min. 4882, 15, 494.
- 8. R. Brauns, Chemische Mineralogie, Leipzig 4896.

- 9. R. Brauns, N. Jahrb. f. Min. 1892, 1, 210.
- 40. A. Brezina, Min. Mitt. 1875, 137.
- 11. W. C. Brögger, diese Zeitschr. 1890, 18, 377.
- 12. Brügelmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1884, 17, 2367.
- 43. Gius. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908.
- Alf. Cossa, R. Accad. d. Lincei 4878, Trans. 3, 25—26. Ref. diese Zeitschr. 4879, 3, 447.
- 45. Delafosse, Compt. Rend. 4854, 32, 535.
- 46. Corn. Doelter, Physikalisch-chemische Mineralogie, Leipzig 1905.
- 17. Dufet, Bull. d. l. soc. miner. d. France 1879, 2, 140.
- 18. A. Fock, Chemische Krystallographie, Leipzig 1888.
- 19. Derselbe, diese Zeitschr. 1897, 28, 237.
- 20. Frankenheim, Cohäsionslehre, Breslau 1835.
- 24. R. Freis, Über Morphotropie und Isomorphismus. 2. Jahresber. d. k. k. Staatsrealgymn. zu Graz 4944.
- 22. Friedel, Bull. Soc. Min. d. France 4886, 9, 422.
- Vict. Goldschmidt, a) Über nicht parallele Verknüpfung der Krystallpartikel, diese Zeitschr. 4898, 29, 362.
- 23. b) Diese Zeitschr. 4890, 17, 25 ff.
- B. Goßner, Habil.-Schr. Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus, enthalten auch diese Zeitschr. 4903, 44, 417.
- 25. P. v. Groth, Pogg. Ann. 4870, 141, 39.
- Derselbe, Festrede Akad. München: Über die Molekularbeschaffenheit der Krystalle, 4888.
- 27. Derselbe, Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904.
- 28. A. Hamberg, Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 1890, 12, 604.
- 29. C. v. Hauer, Sitzber. Akad. Wien 4860, 39, 438.
- 30. Derselbe, ebenda 611.
- 31. Derselbe, ebenda 4861, 40, 600.
- 32. Derselbe, ebenda 53, 221.
- 33. Derselbe, Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1880, 181,
- 34. R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. 1858, 74, 256.
- 35. Hjorthdal, ebenda 1865, 94, 294.
- 36. van t' Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, 5, 323.
- 37. Hollemann, ebenda 1901, 37, 203.
- 38. Derselbe, Centralbl. f. Min. 4904, 543.
- 39. Arr. Johnson, N. Jahrb. f. Min. 4903, (2) 97, 424-437.
- 40. Johnston, Edinburgh Journ. of sci. 4829, 6, 79; Pogg. Ann. 4832, 25, 342.
- 41. Karsten, Schweigg. Journ. 1832, 65, 320.
- 42. Dav. Klein, Bull. soc. min. d. France 1882, 5, 260.
- 43. F. Klockmann, Lehrb. d. Mineral., 4. Aufl., Stuttgart 1907.
- 44. H. Kopp, Pogg. Ann. 1841, 52, 243.
- 45. Derselbe, Gesch. d. Chem. 4843-1845, 4. und 2. Band.
- 46. Derselbe, Ber. d. d. chem. Ges. 4879, 12, 898.
- 47. Derselbe, ebenda 4884, 17, 1148.
- 48. Stef. Kreutz, Über Alstonit. Bull. d. l'acad. d. sci. de Cracovie, Cl. d. sci. math. & natur. 1909, 774.
- 49. Derselbe, diese Zeitschr. 1910, 48, 183.
- 50. Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 4890, 5, 604.
- 51. Derselbe, ebenda 1891, S, 577.

- 52. Laurent, Compt. Rend. 4845, 20, 357.
- 53. O. Lehmann, diese Zeitschr. 1884, 8, 523.
- 34. Derselbe, ebenda 4885, 10, 402.
- 55. Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. 4887, 1, 47.
- 56. Derselbe, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1. Bd.
- 57. Derselbe, Flüssige Krystalle, Leipzig 1904.
- 58. G. Linck, Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, 19, 195.
- 59. E. Mallard, a) Ann. d. min. 4876, 10, 475. b) 4884, 19, 309.
- 60. Derselbe, Bull. soc. min. d. France 1880, 3, 3.
- 61. Derselbe, a) ebenda 1881, 4, 71. b) ebenda 1886, 9, 120.
- 62. R. Marc, Vorlesung über die chemische Gleichgewichtslehre, Jena 1941.
- 63. J. Ch. Marignac, Oeuvr. Compl. 1, 633.
- 64. Derselbe, Ann. d. Chim. et phys. 4863, 69, 5-86. Oeuvr. compl. 2, 434.
- 65. Derselbe, Mem. d. l. soc. phys. et nat. de Genève 1865, 14, 633.
- 66. Marx, Geschichte der Krystallkunde, Karlsruhe 1825.
- 67. Miers, Mineralogy, London 1902, 243-241.
- 68. Eilh. Mitscherlich, Abhandl. d. Akad. d. Wiss., Berlin 1818-1819, 427.
- 69. Derselbe, Ann. d. chim. et de phys. 4820, 14, 472.
- 70. Derselbe, ebenda 4824, 19, 350 ff.
- 71. Derselbe, Pogg. Annal. 4830, 18, 468.
- 72. Derselbe, ebenda 1832, 25, 287.
- O. Mügge, Die parallelen Verwachsungen der Minerale verschiedener Art. N. Jahrb. f. Min. 4903, Beil.-Bd. 16, 335.
- 74. O. Muthmann, diese Zeitschr. 1891, 19, 357.
- 75. Naumann-Zirkel, Lehrbuch der Mineralogie, 44. Aufl., Leipzig 4904.
- 76. W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 4900.
- 77. Ortloff, Zeitschr. f. phys. Chem. 4896, 19, 201.
- 78. Wilh. Ostwald, Allgemeine Chemie 4885, 1.
- 79. Petterson, Ber. d. d. chem. Ges. 4876, 9, 4676.
- 80. F. Pockels, N. Jahrb. f. Min. 4893, Beil.-Bd. 8, 447.
- 81. C. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 1855, 1, LIV.
- 82. Derselbe, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 4866, 18, 20.
- 83. J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 4889, 3, 552.
- 84. Derselbe, ebenda 4890, 6, 234.
- 85. Derselbe, ebenda 4891, 8, 6.
- 86. Derselbe, ebenda 1892, 9, 385.
- 87. Derselbe, ebenda 4892, 10, 520, 550.
- 87a) Derselbe, ebenda 4893, 12, 583. 87b) Ebenda 4894, 14, 4-34.
- 88. Fr. Rinne, N. Jahrb. f. Min. 4897, 2, 4-28.
- 89. Backhuis-Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, 10, 145.
- 90. Gust. Rose, krystallochemisches Mineralsystem 1852, S. 9.
- 94. Derselbe, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1864, 16, 21.
- 92. Derselbe, ebenda 4868, 20, 621.
- 93. Th. Scheerer, Isomorphismus und polymerer Isomorphismus, Braunschweig
- 94. A. Schrauf, Physikalische Mineralogie 4866, 1, 52; 4868, 2, 44.
- 95. Derselbe, diese Zeitschr. 1884, 9, 264, 481.
- 96. Schröder, Pogg. Ann. 4859, 107, 38.
- 97. Schröder v. d. Kolk, Zeitschr. f. phys. Chem. 4893, 11, 467.
- 98. Al. Schwarz, Isomorphismus und Polymorphismus der Mineralien, Ostrau 4884.

- 99. H. d. Senarmont, Ann. d. chim. et de phys. 3ième Série, 4854, 41, 349.
- 100. L. Sohneke, Entwicklung einer Theorie der Krystallstructur, Leipzig 1879, 206.
- 104. E. Sommerfeldt, N. Jahrb. f. Min. usw., 1901, Beil.-Bd. 13, 434.
- 102. Derselbe, Physikalische Krystallographie, Leipzig 1907, 105.
- 103. Ch. Soret, Elémens de crystallographie physique, Paris 1893.
- 104. W. Stortenbecker, Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, 43, 629.
- 405. Gust. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 446.
- 106. K. Thadéeff, diese Zeitschr. 1896, 26, 68.
- 107. Thiel, Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, 43, 61.
- 108. G. v. Tschermak, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 1862, 45, 2. Abt., 603.
- 109. Derselbe, Lehrb. der Mineralogie, 6. Aufl., Wien 1905.
- 110. A. E. H. Tutton, Crystalline structure and chemical composition. Macmillan science Monogr., London 1910.
- 111. C. Viola, Grundzüge der Krystallographie, Leipzig 1904.
- 112. Wallerant, Traité de Min., Paris 1891, 150.
- 143. Derselbe, Bull. d. l. soc. franc. d. min. 1898, 21, 188.
- 114a) Derselbe, Traité de crystallographie, Paris 1909.
- 414b) Derselbe, Physik. Eigensch. isomorpher Mischkrystalle, Fortschr. d. Min. 1912, 2, 74.
- 145. G. Wulff, Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Krystalle. Diese Zeitschr. 4902, 36, 2 ff.
- 446. G. Wyrouboff, Bull. soc. miner. d. France 4879, 2, Nr. 6.
- 117. Derselbe, ebenda 1890, 13, 81, 277.
- 118. Derselbe, ebenda 1891, 14, 233.
- 449. Derselbe, ebenda 4892, 15, 63.
- Zirkel s. Naumann-Zirkel.

Heute noch über die Definition des Isomorphismus zu schreiben, mag vielleicht ebenso überflüssig als anmaßend erscheinen, nachdem in der letzten Zeit so viele der bedeutendsten Forscher auf physikalisch-chemischem und krystallographischem Gebiete, darunter Herr Prof. v. Groth, ihr Urteil darüber abgegeben haben und die Mehrzahl heute betont, daß eine scharfe Begrenzung des Begriffes Isomorphie nicht möglich sei, daß man vielmehr von verschiedenen Graden des Isomorphismus sprechen müsse. Der » Gradmesser« des Isomorphismus wird aber nun wesentlich davon abhängen, was man sich unter Isomorphismus vorstellt. Entsprechend den heute beliebtesten Untersuchungsmethoden hat sich aber diese Vorstellung geändert: Die Eigenschaft, welche vom Worte selbst ausgedrückt wird, die Gleichheit oder richtiger Ähnlichkeit der Form, wird als etwas Nebensächliches betrachtet, häufig wohl gar nicht der Untersuchung unterzogen, eine Eigenschaft hingegen, welche den isomorphen Körpern notwendig anzuhaften schien, die Mischbarkeit in verschiedenen Verhältnissen, wurde als das Wesen des Isomorphismus angesehen, und so finden wir, daß heute häufig die Eigenschaften der Schmelzpunkte derartiger Mischungen als Kriterium für den Isomorphismus verwendet werden. Verf. möchte darum, obschon er weiß, daß er dafür als rückständig angesehen wird, eine Lanze

für die wörtliche Definition des Begriffes »Isomorphismus« brechen. Zu diesem Zwecke sollen eine Anzahl der markantesten Definitionen älterer und neuerer Autoren besprochen werden; von einer vollständigen Aufzählung derselben muß aber in Betracht der riesenhaften Literatur über diesen Gegenstand abgesehen werden. Diese ist übrigens in verschiedener Ausdehnung in früheren Werken schon angeführt, so namentlich in Arzruni's Physikalischer Chemie der Krystalle (†), Doelter's Physikalisch-chemischer Mineralogie (†6), insbesondere aber in der Habilitationsschrift des Schülers und Mitarbeiters Herrn Prof. v. Groth's, B. Goßner: »Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie« (24).

Für den Begriff selbst ist natürlich die wichtigste Definition jene des Autors, der ihn aufgestellt hat, bezw., auf dessen Beobachtungen er beruht; in unserem Falle also jene Mitscherlich's. Unter den Arbeiten, die dem Verf. zugänglich waren, fand sich aber keine eigentliche Definition des Begriffes Isomorphie, soweit er sich auf die zu vergleichenden Substanzen selbst bezieht, sondern Mitscherlich bildete sich sofort aus seinen Beobachtungen eine Theorie, die der heutigen Auffassung des Isomorphismus wohl zugrunde liegt, in ihrer ursprünglichen Fassung aber nicht mehr als sicher zutreffend angesehen werden kann. Mitscherlich präcisiert nämlich die Folgerungen aus seinen Beobachtungen folgendermaßen (70, S. 350): »... Différens élémens combinés avec le même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs autres élémens ont'ils la même forme cristalline? L'identité de forme cristalline n'est elle determinée que par le nombre d'atomes? Cette forme est'elle indépendante de la nature chimique des élémens? Le hasard m'a conduit, dans mes premiers essais, sur une série de combinaisons, qui fournissait une reponse affirmative à toutes les quéstions précédentes, de sorte que j'ai été sur le point de regarder mes resultats comme une loie generale . . . J'ai trouvé que cette identité de forme cristalline n'a pas necessairement lieu. Les essais faites dans cette vue semblaient mettre en evidence, que certains élémens différens combinés avec le même nombre d'un ou de plusieurs élémens affectent la même forme cristalline, et que les élémens chimiques en generale peuvent être classés à cet egard en groupes. J'ai appelé isomorphes les élémens qui appartiennent à un même groupe.«

Über isomorphe Mischung sagt er schon vorher (69, S. 183): »Nous apercevons du singulier resultat, que les sels, qui ont la même forme, se combinent . . . ou cristallisent ensemble; dans quelque proportion ce soit, comme ces sept sulfates, mais que quand la forme des sels, qui se combinent, est différente, comme celle du sulfate de potasse et d'ammoniaque, leur cristallisation diffère de celle de ces sept sulfates, alors, il y a proportion fixe. «

Diesen Stellen entsprechen auch jene in seiner Arbeit: Ȇber die Krystallisationen der Salze, in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist« (68, S. 428): »Wenn zwei verschiedene Substanzen sich mit gleichen Voluminibus einer dritten verbinden, die beiden Körper, die aus dieser Verbindung entstehen, in allen ihren Verbindungen mit anderen Substanzen Körper hervorbringen, die nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, und daß, wenn die mit ihnen verbundene Substanz dieselbe ist, die zwei aus dieser Verbindung entstandenen Körper dieselbe Form haben . . .« An einer anderen Stelle: »Ich glaubte aus den Versuchen und anderen, die ich hei anderen Gelegenheiten angestellt hatte, schließen zu müssen, daß, wenn Salze dieselbe Krystallisation haben, sie untereinander in jedem Verhältnis vereinigt vorkommen können. «

Mitscherlich's Ideengang bei den Folgerungen aus den Beobachtungen an den Phosphaten und Arsenaten der Alkalien wird am besten von dessen Mitarbeiter, Gust. Rose, in der Gedenkrede (92, S. 628) geschildert: »Die Übereinstimmung der Formel beider Säuren war evident, wie auch aller ihrer Verbindungen, die genau untersucht wurden. Dazu kam nun noch die Übereinstimmung in der Form sowie nur die allgemeine Formel dieselbe war; die Abhängigkeit der Form von der Beschaffenheit der chemischen Formel mußte sich nun dem aufmerksamen Beobachter von selbst aufdrängen.«

Die nackte Tatsache aber, die den Beobachtungen Mitscherlich's zugrunde lag, war aber nur die, daß Substanzen verschiedener chemischer Zusammensetzung - bei dem Ausgangsmateriale solche von gleicher atomistischer Zusammensetzung — ähnliche Krystallform besitzen können. Da Mitscherlich bei den damals noch mangelhafteren Messungsmethoden anfangs Gleichheit der Form annahm, so bedeutete dies einen großen Gegensatz zu der Behauptung Hauy's, daß chemisch verschiedene Körper verschiedene Krystallform besitzen müssen; und zugleich fand sich eine Erklärung für das Auftreten von homogenen Gemischen verschiedener Substanzen nach beliebigen Proportionen, wie dies namentlich von Beudant (4) an den Sulfaten zweiwertiger Metalle beobachtet wurde, was sich mit dem Gesetze der multiplen Proportionen, das damals auch noch relativ neu war, nicht so recht vertragen wollte. Dazu bot sich noch Gelegenheit, die Elemente zu classificieren. Es ist also kein Wunder, wenn Mitscherlich, wie Rose schildert, zu allgemeinen Folgerungen gedrängt wurde, die wahrscheinlich anders ausgefallen wären, wenn das Ausgangsmaterial ein anderes, etwa die Feldspäte oder die Glimmer gewesen wären. So aber übertrug Mitscherlich den Namen »isomorph« auf die Elemente, welche in den krystallographisch-ähnlichen Salzen einander vertraten, und gab dabei ebensowohl Anlaß zu einem bedeutenden Fortschritt in der Chemie - er war gewissermaßen ein Vorläufer Mendelejeff's — als zu der Vorstellung, daß Isomorphie eine rein chemische Eigenschaft der Elemente sei, welche Ansicht auch heute noch vielfach maßgebend ist.

Freilich mußte er manche Ausnahmen von seinem Gesetze selbst zugeben; so stimmten zunächst die Ammonsalze gar nicht mit der atomistischen Gleichartigkeit, was sich durch die Rolle, die Ammonium spielt, leicht erklären ließ. Andererseits besaßen Substanzen, die allerdings gleiche atomistische Zusammensetzung besaßen, deren einzelne Elemente aber in die gleiche Gruppe nicht hineinpassen, wie Calcit und Natronsalpeter, ähnliche Krystallform. Schließlich wies Mitscherlich, selbst bei chemisch ganz heterogenen Substanzen, wie NH4MnO4 und BaSO4, von KHSO4 und Schwefel (Pogg. Ann. 4830, 18, 473), gleiche, bezw. ähnliche Krystallform nach, was wohl vielleicht unter die Erscheinung fällt, die wir heute als Isogonismus von Isomorphismus unterscheiden. Darauf wird später zurückgekommen werden. Um kurz zu resümieren, zog also Mitscherlich aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß die gleiche Krystallform die Folge der analogen, atomistisch gleichartigen Zusammensetzung sei, daß ferner den Stoffen ähnlicher Krystallform die Eigenschaft zukommen müsse, sich in verschiedenen Verhältnissen zu mischen. Halten wir uns aber die Bedeutung des Wortes Isomorphie, wie dasselbe nach den Beobachtungen Mitscherlich's angewendet wird, vor Augen, so ist die Beschränkung auf analog zusammengesetzte Körper vom angewendeten Ausgangsmaterial abhängig, die Definition fiel darum zu eng aus. Mitscherlich's Folgerungen bezogen sich wohl auf einen sicher vorhandenen Zusammenhang zwischen Form und Zusammensetzung, der sich zunächst darin dokumentierte, daß künstliche Krystalle gleicher Form, aber gänzlich verschiedener Zusammensetzung damals nicht bekannt waren; wie aber schon G. Rose (94, S. 30) vermutete, ist »das Gesetz von Mitscherlich nur ein bestimmter, specieller Fall eines noch allgemeineren Gesetzes, dessen Fassung noch nicht gefunden ist«. Hier sei übrigens noch hinzugefügt, daß Mitscherlich in seinen Arbeiten betont, daß er die Spaltbarkeit der Krystalle berücksichtigt habe, daß er also sich sehr wohl bewußt war, daß die Flächen, deren Lage verglichen werden sollte, bei beiden Substanzen eine gleiche Rolle im Aufbau des Krystalles spielen müssen. Ob dies bei dem oben erwähnten Beispiel von KHSO4 und S zutrifft, dürfte noch nicht genügend genau untersucht sein.

In Marx's Geschichte der Krystallkunde (4825) (66, S. 200), hält derselbe auch noch an der atomistischen Gleichartigkeit fest: »Wenn nun... diese Atome sämtlich von gleicher Größe wären und die festen Verbindungsstufen daher rührten, daß eine gewisse Zahl von Atomen des einen Stoffes mit 4, 2, 3 und mehr eines anderen sich verbinden, so läge die Schluß-

folgerung nahe, daß alle Verbindungen, bei welchen dieselbe Anzahl von Atomen verschiedener Stoffe mit der gleichen Anzahl von Atomen anderer zusammentreten, eine große Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften zeigen müßten.«

Bereits Karsten (41, S. 393) widerspricht der Übertragung der Bezeichnung »isomorph« auf die einzelnen, einander vertretenden Bestandteile der ähnlich krystallisierenden Verbindungen: »Diejenigen Körper, von denen man voraussetzt, daß sie sich in allen ihren Verbindungen untereinander, bei gleichen Mischungsverhältnissen, gegenseitig ersetzen oder vertreten können, ohne daß die äußere Gestalt der Verbindung dadurch wesentlich geändert wird, hat man isomorphe Körper genannt. Durch diese Benennung wird den Körpern im voraus eine Eigenschaft beigelegt, von welcher wir nicht wissen, in welchem Umfange und unter welchen Umständen sie ihnen zukommt. Man sollte den Namen »isomorph« daher nur auf den wirklichen Erfolg der Erscheinung beschränken, ohne ihn auf den noch unbekannten Grund derselben zu übertragen.« Leider ist nicht genau zu erkennen, was Karsten als den wirklichen Erfolg ansieht, ob die Mischbarkeit oder die gleiche Krystallform verschiedener Verbindungen.

Eine notwendige Folge der Tatsache, daß die Winkel isomorpher Substanzen nicht absolut gleich, sondern nur innerhalb nicht sehr enger Grenzen ähnlich sind, war die Ansicht, die Laurent (52) äußerte, daß isomorphe Substanzen nicht genau dieselbe Symmetrie aufweisen müssen, wie z. B. Skolezit und Natrolith.

Delafosse (45) nennt die Eigenschaft chemisch ganz differenter Körper, ähnliche Winkel zu zeigen, Plesiomorphismus, dem er eine größere Verbreitung zumißt. Dieser Begriff ist einigermaßen verwandt mit dem später zu besprechenden Isogonismus.

Aus Scheerer's viel bekämpfter Arbeit über »Isomorphismus und polymeren Isomorphismus« entnehmen wir folgende Stellen (93, S. 14): »Am strengsten, aber jedenfalls am richtigsten, wird der Begriff der Isomorphie gefaßt, wenn man darunter eine vollkommen gleiche Gruppierung einer gleichen Anzahl gleichgroßer Atome versteht«. (S. 18): »In einer nicht unbeträchtlichen Anzahl von Fällen aber findet eine mehr oder weniger vollkommene Isomorphie (gleiche Krystallform) bei ungleicher atomistischer Constitution statt«. (S. 32): »Jedenfalls können wir aber durch die uns zu Gebote stehenden Tatsachen davon überzeugt sein, daß Substanzen von ganz verschiedenem Atomvolum und zugleich verschiedener stöchiometrischer Formel in gleichen oder doch annähernd gleichen Krystallgestalten auftreten können, und daß dies anscheinend besonders in dem Fall geschieht, wenn ihre Atomvolume in einem einfachen, multiplen Verhältnis zueinander stehen, «

Leider ist unter dem Beweismateriale Scheerer's so viel heterogenes,

was mit Isomorphie nichts zu tun hat, wie z. B. die Pseudomorphosen von Serpentin nach Olivin, inbegriffen, daß dasselbe für einen wirklichen Beweis seiner Sätze nicht verwertbar ist. Jedenfalls finden wir aber hier schon einen Hinweis auf die Bedeutung des »Molekularvolumens«.

Gewissermaßen ein Pendant zu Scheerer's polymerem Isomorphismus ist Hermann's Heteromerismus. Er definiert denselben folgendermaßen: »Sind Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch gleich, aber qualitativ verschieden zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen isomorphe Krystalle. Sind endlich Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen heteromere Krystalle. « (34, S. 256.)

Gegen die Aufnahme der chemischen Analogie in den Begriff »Isomorphie« spricht sich auch Rammelsberg aus (81): »Überhaupt aber ist die Isomorphie nicht notwendig mit der chemischen Constitution verknüpft, d. h. mit der Stellung der materiell verschiedenen Atome in dem zusammengesetzten Atom der Verbindung... Wir können sie daher nur als eine Folge gleicher oder analoger Anordnung der chemisch gleichartigen Atome, einfacher, oder zusammengesetzter, in dem geometrischen Bau der Krystalle betrachten.« Hier spricht also Rammelsberg immer noch von chemisch gleichartigen Atomen; an einer anderen Stelle (82, S. 241) sagt er aber: »Ich habe es schon mehrfach ausgesprochen, daß die chemische Constitution und die Isomorphie unmöglich wie Grund und Folge zueinander stehen können, daß die geometrische Form das Resultat der Anordnung der Moleküle, nicht aber der chemischen Atome sei.«

Tschermak (108) spricht zwar nicht direct von chemisch analoger Zusammensetzung, setzt sie aber stillschweigend voraus, wie sich aus dem übrigen Teil der Abhandlung ergibt. Er betont aber etwas präciser die Gleichheit der Cohäsionsverhältnisse: »Ich werde hier nur solche Körper so (isomorph) nennen, welche überdies gleiche Cohäsionsverhältnisse, also gleiche Spaltbarkeit besitzen, nur diese Isomorphie hat eine physikalische Bedeutung«. Dieser letztere Satz dürfte wohl ziemlich sicher richtig sein, vielleicht wäre er nur noch durch »ähnliche Formenreihe» zu ergänzen. Tschermak's Definition des Isomorphismus, wie er sie in seinem Lehrbuch der Mineralogie (6. Aufl.) gibt, wird an späterer Stelle gebracht werden.

Marignac's Äußerung s. S. 430.

Schrauf (94, S. 54) sagt zunächst über die isomorphe Vertretung: »Mehrere von diesen Vorkommnissen gehorchen nun dem von Mitscherlich aufgestellten Gesetze, daß sich die Gleichheit der Gestalt durch die Variierung eines Äquivalents der Bestandteile erklären lasse, allein einige hievon sind Ausnahmen«.

Im allgemeinen hält Schrauf aber doch an der chemischen Gleich-

artigkeit fest, wie dies aus dem Folgenden (S. 64 ff.) hervorgeht: »Die Isomorphic besteht dort, wo ihr Dasein auch nach chemischen Gesetzen unbestreitbar ist, nicht bloß in der Übereinstimmung der Grundform, sondern auch in der gleichen Flächen- und Zonenentwicklung, Spaltbarkeit, Härte. Es ist bei diesen Krystalien nicht bloß die äußere Begrenzung gleich, sondern auch die ihr zugrunde liegende Anordnung der Teile oder das Verhältnis der Cohäsionskräfte nach den verschiedenen Richtungen im Inneren des Krystalles, und man wird nur diejenigen Gestalten als isomorph ansehen dürfen, bei welchen die auf solche Weise bestimmten Grundformen übereinstimmen.« »Um wahrhaft homöomorphe Reihen zu erzeugen, muß neben der Gleichheit der Atomvolumen eine Ähnlichkeit der gesamten atomistischen Gruppierung und Anzahl vorhanden sein.« Weiterhin verlangt Schrauf auch eine ähnliche optische Orientierung, welche Forderung, wie auch die annähernd gleicher Härte in diesem Umfange wohl nicht mehr angenommen wird. In seiner Definition findet sich aber eine treffliche Anführung jener Krystalleigenschaften, welche wir als Charakteristik der Krystallstructur ansehen dürfen.

Brezina (10) gibt keine eigentliche Definition der Isomorphie, für ihn sind isomorphe Gruppen gewissermaßen dichtere Ansammlungen (Kerne), die sich um bestimmte Glieder in dem Übergang von einem Krystalltypus zum anderen scharen. Chemische Analogie ist dabei wohl häufig, aber nicht notwendig vorhanden.

Eine eingehende Behandlung der Isomorphie finden wir bei Kopp, welcher neben Schröder auch den Begriff des Molekularvolumens in die Beurteilung der Isomorphie einführte (Ann. d. Chem. u. Pharm. 36); bezw. dessen Gleichheit bei isomorphen Verbindungen betonte. Er ist aber auch einer der ersten, die die Untersuchung der Krystallform bei der Entscheidung, ob Isomorphie vorliege, ausschalten.

(46, S. 898) sagt er: »Von den zwei Attributen, welche hiernach Verbindungen dafür, daß sie isomorphe zu nennen seien, zukommen sollen, ist das eine: die Krystallform, und daß dieselbe für die betreffenden Verbindungen eine übereinstimmende sei, als etwas Tatsächliches festzustellen; das andere, die analoge Zusammensetzung, soferne darunter analoge atomistische Zusammensetzung verstanden ist, nur durch Schlußfolgerung«. (S. 901): »Was die Entstehung derartiger Krystalle aus Lösungen betrifft, so ist sie selbstverständlich nur dann möglich, wenn die verschiedenen Substanzen in der nämlichen Flüssigkeit löslich sind, und . . . nicht so ungleich löslich sind, daß von der schwerer löslichen Substanz bereits so gut wie alles auskrystallisiert ist, bevor die leichter lösliche auszukrystallisieren beginnt. « »Dafür, daß ein aus einer Substanz A gehildeter Krystall durch eine andere Substanz B isomorph überwachsen werde, ist selbstverständ-

lich nicht Bedingung, daß die Löslichkeit beider Substanzen in der anzuwendenden Flüssigkeit nicht allzu ungleich seien.«

(S. 904): »Verstehen wir unter isomorphen Substanzen solche, welche ihr Ausgestattetsein mit gleichem Krystallbildungsvermögen durch die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle und zur Überwachsung erweisen, so lassen sich hieran verschiedene Substanzen als isomorphe erkennen, ohne daß man über die Krystallform derselben...etwas zu wissen braucht«.

Eine auf die oben gegebene Kritik der Folgerungen Mitscherlich's hinauslaufende Stelle findet sich S. 906: »Nicht das primäre für unsere Betrachtung, welche Substanzen isomorphe zu nennen seien, nämlich nicht die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle usw. ist für die Glieder der meisten Gruppen nachgewiesen, sondern nach dieser Betrachtung secundäres: daß den als isomorph zusammengestellten Verbindungen bei übereinstimmender Krystallform analoge atomistische Zusammensetzung zukommt«. Darin liegt allerdings auch schon die Ansicht, daß das Wesen der Isomorphie in der Mischbarkeit liege, nicht in der gleichen Krystallform.

Später (47, S. 1119) gibt Kopp auch die Möglichkeit der Mischbarkeit chemisch verschiedener Substanzen zu: »Aber namentlich im Mineralreich kommen Fälle vor, in welchen Substanzen von ungleicher atomistischer Constitution regelmäßig zusammengewachsen sind, und sind Fälle relativ zahlreich, für welche wir nicht anders sagen können als: es sieht so aus, wie wenn Körper von ungleicher atomistischer Constitution nach veränderlichen Verhältnissen zur Bildung je eines Krystalles sich vereinigt hätten«.

Eine Kritik von Mitscherlich's Sätzen finden wir auch in den sonst nicht ganz einwandfreien Ausführungen Brügelmann's (42), da auch er den über die Gleichartigkeit der atomistischen Zusammensetzung ausgesprochenen Satz für einseitig hält.

Mallard's Untersuchungen (59, 60) gelten hauptsächlich den optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen oder paralleler Verwachsungen sehr dünner, verschieden orientierter Blättchen; als isomorph bezeichnet er (59 b, S. 440) »de corps qui, avec une forme moleculaire identique, sont substantiellement et optiquement differents«. Später (64b, S. 446 ff.) spricht er sich für die wörtliche Anwendung des Begriffes aus: »A mon avis, on ne peut logiquement donner qu'une seule définition de l'isomorphisme, qui doit être suivant l'etymologie même du mot, l'identité ou tout au moins l'étroite analogie des formes cristallines«. (S. 447) führt er dann Beispiele an, daß Analogie der Formel nicht Bedingung für den Isomorphismus sein kann, daß vielmehr nur viele isomorphe Substanzen chemisch analog zusammengesetzt sind.

Friedel (22, S. 422) hält hingegen an dem Mitscherlich'schen Begriff fest: "La notion d'isomorphisme a été introduite par Mitscherlich

pour expliquer la proprieté qu'ont certains sels de cristalliser ensemble en toutes proportions«.

Allerdings erklärte Mitscherlich die Mischungen in beliebigen Verhältnissen durch seine Beobachtungen, aber damit war noch nicht nachgewiesen, daß nur krystallographisch und chemisch analoge Substanzen zusammen krystallisieren können.

Auf ganz anderem Wege kam Sohncke zu seiner Definition des Isomorphismus. Er ging von seiner Structurtheorie aus und definierte die Isomorphie als gleiche Structurform. In seiner »Entwicklung einer Theorie der Krystallstructur« (400, S. 205—206) sagt er: »Man versteht bekanntlich unter isomorphen Körpern solche, welche bei analoger chemischer Constitution gleiche oder nahezu gleiche Krystallform besitzen und außerdem fähig sind, nach veränderlichen Verhältnissen zusammenzukrystallisieren, wodurch sog. isomorphe Mischungen entstehen. Diese letztere Fähigkeit ist sogar das entscheidende Merkmal der Isomorphie zweier Substanzen.« Indem er nun diese Fähigkeit durch die Gleichheit der Structur erklärt, definiert er: »Isomorph sind zwei Substanzen, welche in krystallisiertem Zustande congruente oder doch nahezu congruente Structurform besitzen. (Wobei unter Structurformen die obigen 66 Punktsysteme verstanden sind.)«

Wenn wir den eingeklammerten Satz weglassen, entspricht Sohncke's Definition sicher dem Sinne des Wortes Isomorphie. Wie weit der eingeklammerte Satz berechtigt ist, kann freilich Streitfrage sein, und es wurde auch von Sommerfeldt (102) eingewendet, daß theoretische Vorstellungen von der Structur nicht in eine Definition einer Erscheinung hineingehören. Dem Verf. will es scheinen, als ob die Bravais'schen Raumgitter in augenfälligerer Weise uns gleiche Structur veranschaulichen; jedenfalls ist es nicht notwendig, die Punktsysteme selbst zur Definition des Isomorphismus heranzuziehen. Manche der Krystallklassen sind in der Verteilung der zusammengehörigen Flächen voneinander so grundverschieden, daß wir, von welcher Structurtheorie wir auch ausgehen mögen, für dieselben immer andere Structur annehmen müssen, in einem späteren Capitel wird als solches Beispiel die hexagonal bipyramidale Klasse und die ditrigonal bipyramidale Klasse angeführt werden. Klassen jedoch, von denen die eine als höher symmetrische Grenzform der anderen aufgefaßt werden kann, werden zu Krystallstructuren führen, die ganz ähnlich sind und sich nur durch die Symmetrie der einzelnen Flächen unterscheiden, so z. B. Dolomit und Calcit, die ja von vielen Autoren als isomorph betrachtet werden. Bei der hier geäußerten Meinung sind dann freilich auch die Krystallsysteme nicht als trennende Factoren zu betrachten, wie dies auch von Laurent, Wallerant und Viola ausgesprochen worden ist. Die Einschränkung, die durch die Beobachtungen nötig wurde, daß nicht absolute Winkelgleichheit, sondern nur Winkelähnlichkeit die isomorphen Substanzen charakterisiere, führt eigentlich logischerweise von selbst zu obiger Erweiterung. Unter dem Capitel Morphotropie wird noch auf diesen Punkt zurückgekommen werden.

Der Definition Sohncke's schließt sich auch Soret (103) an. Wyrouboff (115) äußert sich folgendermaßen: "Les lois de Mitscherlich y sont appliquées rigoureusement et l'on n'y considère commes isomorphes que les substances ayant même composition, même forme et pouvant se mélanger en toutes proportions. Ce point de vue a le tort grave d'être une théorie préconçue, de préjuger la solution d'une question à peine etudiée et d'être en contradiction avec des faits dont le nombre augmente à fure et à mesure des recherches . . . les corps sont isomorphes orsqu'ils ont des formes voisines et qu'ils se melangent dans des proportions, qui ne sont pas celles des poids atomiques. « Wyrouboff schaltet also die chemische Analogie aus.

Von Wyrouboff's \*optischem Isomorphismus « soll hier weiter keine Rede sein, da längst nachgewiesen ist, daß die optische Orientierung bei isomorphen Substanzen ganz verschieden sein kann. Ob manche Beispiele Wyrouboff's wirklich als isomorph zu betrachten sind, wie z. B. die wasserfreien und wasserhaltigen Sulfate und Chromate von Na und  $NH_4$ , ist zweifelhaft, da Wyrouboff selbst (117) sagt, daß die Formen der wasserfreien Salze bei den wasserhaltigen fehlen; die Isomorphie ist also nur eine \*herausgerechnete«.

Dufet (47) hält an der Notwendigkeit von continuierlicher Mischung und chemischer Analogie fest, doch ist zwischen den Zeilen zu lesen, daß Dufet schon daran war, zu erkennen, daß die chemisch analoge Zusammensetzung mancher isomorphen Substanzen auf einem Zirkelschluß beruht: »L'isomorphisme géometrique se comprend bien: deux cristaux seront isomorphes, quand ils auront à peu près la même forme primitive et que les deux substances pourront se mélanger en toutes proportions. En fait on peut dire que ces substances ont la même formule chimique, car, ou bien la similitude de formule est evidente, ou bien la formule a précisément établie par les chimistes dans l'hypothèse que la composition était analogue dans les substances isomorphes. En tout cas, si la différence de formule était certaine, cela rentrerait dans ces associations instables de cristaux, dont je ne veut pas parler maintenant. «

Der Hauptinhalt der genannten Arbeit gilt der Widerlegung des oben angeführten Begriffes »optische Isomorphie« von Wyrouboff.

David Klein (42) gilt als Autor des Begriffes »Massenisomorphismus«; er sagt: »Deux composés sont dits isomorphes lorsqu'ils présentent a même forme cristalline et peuvent cristalliser en proportion quelconque

dans les mêmes cristaux. Deux composés isomorphes possèdent une constitution chimique semblable (isomorphisme de constitution) ou sont formés par la plus grande partie des mêmes éléments ou d'éléments de fonction analogue (isomorphisme de masse).« Beispiele für solchen Massenisomorphismus gibt eigentlich schon Marignac (Compt Rend. 1865, 60, 235, Arch. sci. phys. nat. Genève 1865, S. 275) in den verschiedenen Fluo-Wolframaten, bezw. Oxyfluo-Wolframaten, Niobaten, Zirkonaten und Titanaten. In einer früheren Arbeit (64, S. 80, Oeuvres compl. II, 134) drückt er sich schon so aus, daß der Massenisomorphismus als specieller Fall angesehen werden kann: »Mais il faut remarquer, que les rélations d'isomorphisme resultant d'une analogie de constitution atomique, n'ont pas de limite absolue. Lorsque cette analogie et très grande, l'isomorphisme se presente presque constamment, à mésure qu'elle diminue, au contraire, l'isomorphisme demeure encore possible, mais ne se manifeste que de plus en plus rarement.« Marignac's Urteil kann dabei als sehr gewichtig angesehen werden, denn er hat mehr anorganische Substanzen krystallographisch untersucht als die meisten anderen Forscher.

Herr Prof. v. Groth äußert sich in seiner Festrede in der Münchener Akademie (26) 1888: »Da die letztere (i. e. die übereinstimmende Krystallform) nichts anderes ist, als der Ausdruck der Krystallstructur, d. i. der Art des regelmäßigen Aufbaues des Krystalles aus seinen Molekülen, so ist es klar, daß isomorphe Körper übereinstimmende Krystallstructur besitzen müssen. Aber die Analogie der chemischen Constitution und der Übereinstimmung der Krystallstructur sind noch nicht ausreichend für die Isomorphie zweier Körper, es muß notwendig noch hinzutreten eine gleiche Größe jener Zahl n, die uns angibt, welches Multiplum das Krystallmolekül ist gegenüber dem einfachen chemischen Molekül, wie es die Formel der Substanz darstellt.« Groth steht also hier noch auf dem Boden der Ungleichheit von Krystall- und chemischem Molekül und dem Aufbau des Krystalles aus Krystallmolekülen, welche Auffassung er, wie aus den später citierten Werken ersichtlich ist, heute verlassen hat.

Fock (48) schließt sich im allgemeinen der Definition Sohncke's an, er bezeichnet als »isomorph zwei Substanzen, wenn sie in krystallisiertem Zustande congruente oder nahezu congruente Structurform besitzen... Allgemein dokumentiert sich aber die Überlegenheit der Sohncke'schen Definition hauptsächlich dadurch, daß sie nicht eine specielle Eigenschaft der in Betracht kommenden Substanzen zum entscheidenden Kennzeichen erhebt, sondern allein auf dem Urgrund der sämtlichen physikalischen und geometrischen Eigenschaften basiert, während alle übrigen Definitionen doch immer mehr oder weniger schließlich auf eine Parzellierung des Isomorphismus hinauslaufen.« (S. 69.)

Auf die Art und Weise, wie sich Fock, im Gegensatze zu späterer Ansicht seinerseits, die Mischkrystalle aufgebaut denkt, soll später zurückgekommen werden, hier sei nur noch der Schluß, zu dem er in seiner chemischen Krystallographie kommt, angeführt: »Folgerichtig können wir auch das Zusammenkrystallisieren nicht als Kennzeichen für bestehenden Isomorphismus ansehen, sondern höchstens umgekehrt eine ähnliche Krystallform als Merkmal gelten lassen, daß sich gegebenenfalls isomorphe Mischungen bilden.« Diese Stelle ist unklar und enthält vielleicht einen Widerspruch, denn danach müßte doch Mischbarkeit ein hinreichendes, kein notwendiges Merkmal des Isomorphismus sein, wenn sie bedeutet, es könnten eben nur isomorphe Krystalle Mischungen bilden. Daß dies nicht zutrifft, zeigen uns die zum Teil auf älteren Beobachtungen fußenden Angaben Lehmann's, sowie auch die sog. gefärbten Krystalle, die allerdings von manchen nicht als Mischungen angesehen werden. Darauf soll später zurückgekommen werden, wenn vom Zusammenhang zwischen isomorpher Mischung und den festen Lösungen die Rede sein wird. Hierbei möchte der Verf. einer Ansicht Fock's, bezw. einer Auslegung von Beobachtungen widersprechen, die derselbe S. 67 äußert. Fock stellt tabellarisch die Spaltbarkeiten in der Aragonitgruppe zusammen:

Mineral:	Spaltbarkeit	
	vollkommen:	unvollkommen:
Aragonit	040	440, 044
Strontianit	440	012, 010
Witherit	040	140, 012
Cerussit	440, 012	010, 011

Daraus folgert Fock, daß die Spaltbarkeit kein Kriterium für Isomorphie abgeben könne. Verf. kann sich dieser Schlußfolgerung nicht anschließen.

4) Ist die Spaltbarkeit bei diesen Mineralen nach keiner Fläche sehr vollkommen, 2) ist doch der allgemeine Typus der, daß bei allen vieren eine Spaltbarkeit nach 010 und 440 auftritt, wie es dem pseudohexagonalen Charakter entspricht; der Grad wechselt jedoch ab, was ja bei isomorphen Reihen leicht vorkommen kann. Auf ein anderes Beispiel: Zinkblende und Alabandin, soll später zurückgekommen werden. In diesem Falle erscheint es dem Verf. allerdings fraglich, ob eine Isomorphie angenommen werden kann.

Die zahlreichen Arbeiten Lehmann's über isomorphe Mischungen, sowie seine Einteilung der Körper vom Standpunkte der Mischkrystalle oder Schichtkrystalle sollen später erwähnt werden, hier sei nur eine Bemerkung aus seiner Molekularphysik angeführt (56, S. 407): »Noch weit weniger streng läßt sich das zweite Moment, die Analogie der chemischen Zusammensetzung, aufrecht erhalten, wie dies überhaupt an sich ein völlig unklarer Begriff ist«. Unklar war der Begriff Mitscherlich nicht, unklar wurde

er eben erst dadurch, daß man erkannte, daß auch Substanzen die Eigenschaften isomorpher Körper zeigen können, die keine atomistisch gleichartige Zusammensetzung besitzen, und die man jetzt, Mitscherlich's Satz zuliebe, durch verschiedene Speculationen »chemisch analog« zu machen versuchte.

V. Goldschmidt (23b) gibt dreierlei ähnliche Definitionen für Isomorphie: »1) Isomorphie ist die Erscheinung, daß analog gebaute Partikeln zu ähnlichen Krystallen zusammentreten. 2) Isomorphie ist die Fähigkeit, analog gebaute Partikeln zu ähnlichen Krystallen zusammenzufügen. 3) Isomorphie ist die Erscheinung, daß ähnliche Krystalle sich zusammensetzen aus analog gebauten Partikeln.« Über den Begriff Partikel wird später, bei der Theorie des Baues isomorpher Körper die Rede sein. Die Definition Goldschmidt's ist mit der Sohncke's ziemlich übereinstimmend, doch enthält sie einen Begriff, der einer eigenen Theorie entstammt, so wie der eingeklammerte Satz Sohncke's. Wenn wirklich nur die Erscheinung definiert werden soll, welche dem Worte Isomorphie zugrunde liegt, so darf ein solcher theoretischer Begriff nicht aufgenommen werden. Bemerkenswert ist aber noch die Stelle auf S. 28: »Es ist jedoch nicht angezeigt, mit dem Krystallsystem abzuschließen, vielmehr ist zuzulassen, daß Isomorphie die Grenzen der Krystallsysteme überschreite«. Goldschmidt folgert dies, sowie der Verf., anscheinend direct daraus, daß wir für den Begriff der Isomorphie die unbestimmten Begriffe ähnlich und analog verwenden müssen.

Eine neue Periode für die Auffassung der Isomorphie brach an, als durch die Untersuchungen Retgers' es wahrscheinlich wurde, daß die physikalischen Eigenschaften isomorpher Mischungen stetige Functionen ihrer Zusammensetzung seien, wie dies ja übrigens schon aus Dufet's Untersuchungen hervorgeht; daß aber namentlich das specifische Gewicht isomorpher Mischungen eine lineare Function der in der Mischung enthaltenen Volumina der Endglieder sei. Retgers (83) beschränkt den Begriff darum folgendermaßen: »Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften continuierliche Functionen ihrer chemischen Zusammensetzung sind«. (Das scheint wohl eine notwendige Folge dann zu sein, wenn die Mischungen selbst homogen und continuierlich sind und gilt wohl über den Bereich, wo letzteres der Fall ist.) Dabei nimmt Retgers auf die Krystallgestalt keine andere Rücksicht als auf die übrigen physikalischen Eigenschaften, indem er (S. 559) sagt: »Die noch jetzt herrschende Vorliebe, bei derartigen Untersuchungen die Krystallform als maßgebend anzusehen, kann man als einen Rest früherer Anschauungen betrachten, wo die Wissenschaften noch in ihren descriptiven Stadien sich befanden . . . Es ist aber die Krystallgestalt nichts weiter als eine physikalische Eigenschaft wie alle anderen.« . . . » Wenngleich z. B. der Name

Isomorphie durchaus nicht die Erscheinung der continuierlichen Änderung ausdrückt und ja weiter nichts besagt als Gleichheit der Form . . . Obwohl also der denkbar schlechteste Name, ist er jedem so geläufig, und jeder erinnert sich sofort der Erscheinung in ihrer ungetrübtesten Form, . . . daß ich glaube, diesen alten Namen auch aus Pietät gegen den Entdecker beibehalten zu müssen.«

Retgers muß nun darin wohl Recht gegeben werden, wenn er die Krystallform auch nur als eine Function der chemischen Beschaffenheit des Körpers betrachtet, doch ist dieselbe sicher so direct mit der Structur, dem Krystallaufbau, dem Wachstum der Krystalle verbunden, daß sie gleichwohl eine andere Rolle spielen dürfte, als die anderen physikalischen Eigenschaften, namentlich aber eine andere als der Schmelzpunkt, den Retgers übrigens noch nicht als Kriterium für Isomorphie verwendet. Das specifische Gewicht, das Retgers in erster Linie als Grundlage für seine Untersuchungen verwendete, ist wohl auch sicher eine directe Function des molekularen Baues des Krystalles, inwiefern es aber einer Änderung unterliegen kann, ohne daß die Form des Krystalles eine die Grenzen des Isomorphismus überschreitende Änderung erfährt, werden wir später aus der Arbeit Goßner's ersehen.

Später (86, S. 395) kommt Retgers doch auf die Behauptung zurück, »daß zu echt isomorphen Mischungen chemische Analogie notwendig ist, und daß umgekehrt, wenn innige Mischung nachgewiesen ist, auch auf chemische Analogie geschlossen werden darf«. Der alte Zirkelschluß bleibt also aufrecht.

Ohne die großen Verdienste, die sich Retgers um die Kenntnis isomorpher Mischungen erworben hat, beeinträchtigen zu wollen, scheint es Verf. doch, als ob durch dieselben besonders eine Verschiebung des Begriffes Isomorphie von der Form der Krystalle auf die Mischbarkeit verursacht wurde. Das sind aber nach des Verf. Ansicht zwei ganz verschiedene Eigenschaften, welche aus bestimmten, uns noch nicht ganz klar gewordenen Gründen häufig miteinander verbunden sind, so häufig, daß man sich eben bewogen gefühlt hatte, sie für untrennbar zu halten. Manche Tatsachen, die wir in einem folgenden Capitel anführen werden, sprechen aber dafür, daß es isomorphe Körper gibt, die nicht, oder nur über einen sehr beschränkten Bereich mischbar sind (wie dies Retgers übrigens selbst zugibt [85, S. 42]) 1), und andere nicht isomorphe, die sich doch mischen, wie Salmiak und Eisenchlorid. Letztere werden von Retgers entweder als

<sup>1)</sup> S. 12: »Noch will ich darauf hinweisen, daß die isomorphe Mischung oft durch sehr starke Löslichkeitsdifferenzen der beiden Körper unmöglich gemacht wird oder nur spurenhaft stattfinden kann.... Dies muß man im Auge behalten, will man nicht gleich den übereilten Schluß machen, daß hier wegen des Ausbleibens der Mischung auch keine Isomorphie vorkommt.«

anormale Mischungen, wie das erwähnte Beispiel, aufgefaßt, die mit sehr feinen Einschlüssen vergleichbar sind; oder sie sind isodimorph. Über die Anwendung dieses Begriffes siehe später.

Arzruni (1) hält noch an der ersten Einschränkung des Isomorphismus, wie sie von Mitscherlich herstammt, fest: »Gegenwärtig werden als isomorph solche Körper bezeichnet, deren geometrische Constanten einander ähnlich und deren chemische Formeln analog sind. Solche Körper haben die Fähigkeit, sogenannte isomorphe Mischungen (Mischkrystalle) zu liefern, an welchen die Componenten in wechselnden Mengen Anteil nehmen können. Diese Fähigkeit wird als ein untrügliches Kennzeichen für den Isomorphismus betrachtet. Da aber für das Zustandekommen einer gemischten Krystallisation ein nahezu gleicher Grad von Löslichkeit erforderlich ist, so haben manche Forscher als ein für den Isomorphismus ebenso gültiges Kriterium die Erscheinung des Überwachsens angesehen, d. h. die Fähigkeit eines Körpers in der Lösung eines anderen unter Beibehaltung seiner Form weiterzuwachsen, sog. Schichtkrystalle zu bilden.«

Letztere Erweiterung scheint er aber nicht gelten zu lassen, da er S. 217 sagt: »Aus vorstehendem darf aber geschlossen werden, daß parallele Umwachsungen keinesfalls immer zur Annahme einer Isomorphie der beiden beteiligten Substanzen berechtigen, daß vielmehr . . . nur diejenigen Fälle für eine Isomorphie sprechen, bei denen die Beziehungen . . . sich auch noch im Zustandekommen von Mischkrystallen äußern.«

Damit wird also die Mischbarkeit als notwendige Bedingung für die Geltung des Isomorphismus bei zwei Substanzen angesehen. Was danach nicht in die Definition des Isomorphismus hineinpaßt, aber doch ähnliche Erscheinungen bietet, zieht Arzruni unter Morphotropie zusammen. Bei Besprechung dieses von Groth (25) sehr klar gefaßten Begriffes soll diese Anschauung als unlogisch bekämpft werden.

Bodländer's (6) Definition wird bei den isomorphen Mischungen besprochen werden (s. S. 456).

Brauns (8) ändert die Retgers'sche Definition etwas um, indem er (S. 199) sagt: »Nach alledem wird man die continuierliche Änderung der physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle als Anzeichen einer nahen Verwandtschaft ihrer Componenten zu betrachten haben, und diese nahe Verwandtschaft nennen wir Isomorphie« und entsprechend auch S. 217: »Diejenigen Verbindungen, die nach Form und Zusammensetzung am nächsten miteinander verwandt sind, haben die Eigenschaft, Mischkrystalle zu bilden, in denen die physikalischen Eigenschaften Functionen der chemischen Zusammensetzung sind, wir nennen diese Verbindungen isomorph. — Die anderen Verbindungen, die nach Form und Zusammensetzung entfernt verwandt sind, haben deswegen diese Eigenschaften nicht mehr, wir nennen

sie symmorph, die Ähnlichkeit der Form tritt in dem Habitus, den Krystallwinkeln, auch in der Spaltbarkeit hervor, nicht aber notwendig in gleichem Symmetriegrad oder gleichem System, in ihrer Zusammensetzung können sie sich unterscheiden durch den Gehalt an anderen Molekulargruppen, speciell durch den Gehalt an Wasser, durch den Gehalt an verschiedenen, chemisch nur entfernt verwandten Elementen oder dadurch, daß die eine Verbindung ein Doppelsalz, die andere ein einfaches Salz ist.«

Zunächst ist an dieser Ausführung zu bemerken, daß sie einen Namen: »symmorph«, der von Muthmann (74) wenige Jahre vorher gewählt wurde, nahezu für das Gegenteil verwendet, wie der Autor desselben, was zu Verwirrungen führen muß. Die Verwandtschaft der »isomorphen Körper« ist dabei ebenfalls anticipiert. Wenn für Isomorphie an der strengen Übereinstimmung des Symmetriegrades festgehalten wird, so ist das wohl Auffassungssache; für jene, welche in den höheren Symmetriegraden nur Grenzfälle erblicken, ist der höhere Symmetriegrad in vielen Fällen von keiner größeren Bedeutung, als die Winkelunterschiede. Als Beispiel eines solchen größeren Winkelunterschiedes »symmorpher« Körper führt er Goethit und Manganit an.

Gleiche Krystallstructur, wie etwa bei Calcit und Natronsalpeter, bezeichnet er als Isogonismus. Das für Morphotropie gewählte Beispiel von Glimmer und Chlorit ist wohl sehr interessant, leider sind aber die Formenreihen beider Mineralgruppen zu wenig genau bekannt, um die Verwandtschaft der Formen zu discutieren. Gleiche Spaltbarkeit ist für Brauns kein Kriterium des Isomorphismus.

In dem Briefwechsel mit Retgers (9) über die Isomorphie von Calcit, Magnesit und Dolomit, tritt Brauns für die theoretische Möglichkeit einer Isomorphie, bezw. für die nicht notwendige Isodimorphie gegenüber Retgers ein. Dieser ist nicht in der Lage, eine Dimorphie nachzuweisen, seine Argumente, die auf der geringen chemischen und krystallographischen Ähnlichkeit von Mg- und Ca-Salzen beruhen, sprechen eigentlich ebensogut gegen Isodimorphie wie gegen Isomorphie. Verf. scheint es, als ob hier vielleicht ein eklatanter Fall zweier morphotroper Körper vorliege, deren Form so stark, bezw. so wenig stark voneinander abweicht, daß man darüber im unklaren sein kann, ob man sie noch als isomorph bezeichnen soll oder nicht. Ähnliche Verhältnisse finden wir ja wieder in der Pyroxenund in der Olivingruppe. In letzterer ist die Frage freilich complicierter, da Day, Allen und Wright die Trimorphie von  $Ca_2SiO_4$ 1) nachgewiesen haben wollen, aber keine der beobachteten Modificationen genauer krystallographisch untersuchbar war. Wenn Pöschl2) aus dem Verhalten der

<sup>4)</sup> Miner.-petrogr. Mitt. 4907, 26, 217-219.

<sup>2)</sup> Ebenda 442.

Mischungen von  $Ca_2SiO_4$  mit  $Mg_2SiO_4$  auf Isodimorphie schließt, so kann er vielleicht Recht haben. Eine ähnliche Schwierigkeit begegnet uns auch in der Aragonitgruppe. Alstonit wird gewöhnlich als isomorphe Mischung des Ca- und Ba-Salzes dem Doppelsalze Barytocalcit gegenübergestellt. Brauns citiert selbst eine Arbeit Mallard's 1), wonach dieser Alstonit für ein Doppelsalz hält, Retgers hingegen den Barytocalcit für eine isomorphe Mischung. Diese beiden Ansichten finden sich bestätigt in zwei Arbeiten von St. Kreutz, welcher (48) nachweist, daß Alstonit in seinen krystallographischen und optischen Eigenschaften stark von denen der Endglieder abweicht. Die citierten Analysen Becker's 2, führen allerdings auf verschiedene rationale Verhältnisse (4:4, 4:2, 3:4) von Ba zu Ca. Kreutz glaubt daher einen ähnlichen Fall, wie Hollemann (37, 38) beschreibt, vor sich zu haben. Da aber Alstonit nur von sehr wenigen Fundorten bekannt ist, so kann darüber wohl noch nichts Entscheidendes gesagt werden.

Die Untersuchungen von Kreutz (49) über die parallele Verwachsung von  $NaNO_3$  mit Barytocalcit sprechen eigentlich für eine sehr nahe Verwandtschaft dieses Minerals mit der Gruppe der rhomboëdrischen Carbonate: Kreutz (49, S. 798) meint: »Das Verhältnis von Alstonit zu Barytocalcit erinnert an das Verhältnis von Aragonit zu Calcit. Ob die Analogie nicht scheinbar ist, läßt sich vorderhand nicht entscheiden, denn der Barytocalcit könnte z. B. auch der dritten Modification des kohlensauren Kalkes entsprechen.« Für unmöglich hält es aber Verf. nicht, daß Barytocalcit wirklich ein Doppelsalz ist und in morphotroper Beziehung zu der in diesem Falle sicher mit der doppelten Formel  $R_2C_2O_6$  zu schreibenden Gruppe der rhomboëdrischen Carbonate steht. Auch hier würde wegen der Ähnlichkeit der Structur, welche sich in der parallelen Verwachsung mit Natronsalpeter äußert, ein Grenzfall des Isomorphismus vorliegen.

Nernst spricht sich über Definition des Isomorphismus in seiner Theoretischen Chemie (76) nicht eindeutig aus. Auf S. 420 bezeichnet er »als isomorphes Gemisch jeden Mischkrystall, dessen Zusammensetzung einer stetigen Änderung (innerhalb engerer oder weiterer Grenzen) fähig ist; jedes Glied einer vollständigen oder unvollständigen Mischungsreihe bezeichnen wir also als isomorphes Gemisch«.

- S. 478 sagt er aber: »Als wichtigste Kennzeichen der Isomorphie pflegt man folgende zu nennen:
- I. Der Bedeutung dieser Bezeichnung entsprechen in erster Linie die Gleichheit der Krystallform, die sich in völliger Übereinstimmung der

<sup>4)</sup> Bull. Soc. franc. d. Min. 1895, 18, 7.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1886, 12, 222.

Symmetrieeigenschaften und annähernder Übereinstimmung der geometrischen Constanten äußern muß.

- II. Die Fähigkeit, Mischkrystalle in (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) beliebigen Mengenverhältnissen zu bilden.
  - III. Fähigkeit gegenseitiger Überwachsung.«

Die chemische Analogie läßt Nernst aus, einerseits betont er schon früher, daß chemisch ganz verschiedene Substanzen sich mischen können, andererseits aber ist der Absatz der »isomorphen Vertretung« der Elemente gewidmet.

S. 480: »Da auch in Zukunft kein Kriterium gefunden werden dürfte, daß die Frage, ob Isomorphie vorliegt oder nicht, in allen Fällen sich mit einem unzweideutigen Ja oder Nein wird beantworten lassen, so ist zunächst festzustellen, daß nur die Untersuchung des Grades der Isomorphie, nicht die Erörterung der vagen und häufig müßigen Frage, ob im gegebenen Falle Isomorphie vorliege oder nicht, Gegenstand zielbewußter Forschung sein kann.«

Der Krystallform mißt Nernst, trotz der obigen Bemerkung, in welcher er der Gleichheit der Krystallform für die Bedeutung des Wortes die ausschlaggebende Rolle zuerkennt, keinen größeren Wert bei, als den übrigen physikalischen Eigenschaften. Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, wie sie Mitscherlich zunächst untersuchte und annahm, läßt Nernst nicht als Einteilungsgrund für den Grad der Isomorphie zu, sondern nur die Mischbarkeit: »... jene Entdeckung zu einem leitenden Principe der Forschung erheben zu wollen, hieße denn doch, sich freiwillig die Fesseln historischer Zufälligkeiten anlegen«.

Schließlich (S. 182—183) stellt Nernst folgende Sätze über den derzeitigen Stand der Isomorphielehre auf:

»Die Fähigkeit fester Stoffe, ein molekulares, festes Gemisch zu bilden, ist eine ganz allgemeine, in weitaus den meisten Fällen aber sind Mischkrystalle nur innerhalb gewisser Grenzen darstellbar... Mit der chemischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, sodaß man die Fähigkeit, innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnis Mischkrystalle zu bilden, fast ausschließlich bei chemisch völlig vergleichbaren Stoffen antrifft. Da beim Falle vollständiger Mischbarkeit alle Eigenschaften eines Mischkrystalles, also auch seine Form, eine stetige Function der Zusammensetzung (...) sein muß, da aber ein allmählicher, stetiger Ausgleich der Krystallform nur möglich ist, wenn bei beiden reinen Krystallen bereits anfängliche Ähnlichkeit vorhanden war, so folgt die Mitscherlich'sche Regel, daß häufig chemisch analoge Stoffe ähnliche Krystallform besitzen.

Zeigt die Mischungsreihe eine Lücke, so kann die Krystallform der End-

glieder beliebig verschieden sein, während chemische Analogie doch noch in weitestem Maße vorhanden ist; da nun in den Mischungsreihen zu beiden Seiten der Lücke jeder Krystall gezwungen ist, sich der Krystallform des anderen anzupassen, so deutet eine größere Ausdehnung der Mischungsreihe darauf hin, daß er sie anzunehmen eine gewisse Neigung besitzt; tatsächlich wird es dann oft beobachtet, daß auch in ganz reinem Zustande der eine Krystall als labile Modification die Form des anderen anzunehmen vermag (Isodi- oder Isopolymorphismus).

Sozusagen versteckt liegt der Isomorphie die Regel zugrunde, daß die Mischbarkeit mit der chemischen Analogie wächst . . . Nur werden, da ceteris paribus eine feste Mischung . . . sich überhaupt schwieriger bildet als eine flüssige, im ersten Falle an die chemische Analogie weit größere Anforderungen gestellt als im letzteren. « (i. e. bei Flüssigkeiten.)

Die Grade der Isomorphie bildet Nernst dann so wie Retgers nach der Mischbarkeit.

Der oben angeführte Satz ist also ausgehend von der Mischbarkeit der Körper aufgestellt, und er erklärt die Regel, daß besonders häufig sich solche Substanzen mischen werden, die annähernd ähnliche Krystallform besitzen. Auch Mitscherlich's Gesetz wird dabei zur Regel degradiert, was ja den Tatsachen besser entspricht. Ob der Satz, daß mit der chemischen Analogie die Mischbarkeit wächst, absolut richtig ist, daß nämlich diese der Hauptfactor ist, ist aber eine zweite Frage. Marignac's Fassung: daß die Mischbarkeit, bei chemisch analogen Substanzen häufiger ist, dürfte wohl die Verhältnisse richtiger darstellen. Davon hängt aber die weitere Schlußfolgerung ab. Der Krystallform eine so nebensächliche Rolle zuzuschreiben, wie dies Nernst in einigen der Sätze tut, hält Verf. nicht für gut; sie charakterisiert doch sicher die beobachtete Erscheinung, und ob die Mischbarkeit wirklich so unzertrennbar mit ihr verbunden ist, daß sie nur bei ähnlicher Krystallform in ausgedehnterem Maße stattfinden kann, ist keineswegs ausgemacht. Sicher ist aber das, daß sie besonders häufig bei isomorphen Substanzen auftritt und wohl direct oder indirect durch die gleiche Krystallstructur gefördert wird. Die Art und Weise jedoch, wie in dem erstgenannten Satze Nernst isomorphe Mischungen definiert, dürfte viel dazu beigetragen haben, daß heute in der Auffassung der Isomorphie eine solche Verwirrung herrscht. Andererseits erscheint es Verf. allerdings richtig, daß man Grade des Isomorphismus unterscheiden muß, da nun einmal die den Isomorphismus begleitenden Eigenschaften nicht absolut zutreffen, sondern graduell verschieden sind.

Für einen Gradmesser soll, aber, wie schon früher betont wurde, eine Eigenschaft nicht außer acht gelassen werden, die die erstbeobachtete ist und der Erscheinung den Namen gegeben hat. Wie aus den wenig weiter unten zu besprechenden Beobachtungen Goßner's hervorgeht, stehen tatsächlich Mischbarkeit und krystallographische Ähnlichkeit in einer gewissen Abhängigkeit voneinander, auch bei Substanzen, die eine sehr große chemische Analogie besitzen; quantitativ ließ sie sich aber nicht weiter verfolgen. Dadurch, daß Nernst die Mischbarkeit von der chemischen Analogie abhängig sein läßt, kommt er in Widerspruch mit Tatsachen, die er selbst anführt, wie die Mischung von Benzol und Jod. Der parallelen Verwachsung mißt Nernst keine Bedeutung bei, weil chemisch und krystallographisch ganz verschiedene Substanzen parallel, i. e. orientiert verwachsen können; bei isomorphen Körpern erstreckt sich diese angenäherte Parallelität aber auf alle Flächen, nicht auf einzelne Flächen, Kanten oder Flächencomplexe. Sie ist ein deutlicher Hinweis auf ähnliche Krystallstructur.

Sie kann also eventuell neben oder in Vertretung der Mischbarkeit als notwendige Bedingung für Isomorphie angesehen werden, als hinreichende jedoch, ohne Kenntnis der Krystallform, sicher nicht. Doch dürfte ihr Auftreten nicht immer sicher constatiert werden können, da manche Substanzen selbst an ihre eigenen Krystallkeime sich nicht gerne parallel ansetzen.

Groth geht bei der Definition des Isomorphismus (27, S. 46) von der Morphotropie aus: Derartige Verbindungen, welche infolge der Ähnlichkeit der morphotropischen Wirkung verwandter Elemente eine sehr nahe Übereinstimmung zeigen, bezeichnet man . . . als isomorphe Körper und die betreffenden Elemente als einander isomorph vertretende«. Ferner S. 56:

» Wie aus den einleitenen Betrachtungen dieses Abschnittes hervorgeht, beruht die Isomorphie zweier Körper darauf, daß der Eintritt der in ihnen einander vertretenden Atome oder (. . .) Atomgruppen in der Krystallstructur der Verbindung, von welcher sie sich gemeinsam herleiten, eine ähnliche Änderung hervorbringt. Da die Größe der Änderung nicht nur von der Natur der substituierenden Atome oder Atomgruppen, sondern auch von der des Ausgangskörpers abhängt, so müssen die Differenzen, welche bei der isomorphen Vertretung der gleichen Substituenten zu beobachten sind, in verschiedenen isomorphen Reihen verschieden sein, und sie müssen im allgemeinen um so kleiner werden, je größer die Anzahl der den isomorphen Körpern gemeinsamen Atome ist. Es kann somit keine scharfe Grenze zwischen den isomorphen Körpern im engeren Sinne und den übrigen, in morphotropischen Beziehungen zueinander stehenden Substanzen existieren, und dies ist auch die Ursache, weshalb der Begriff der Isomorphie nicht streng definiert werden kann und man gesucht hat, außer der Analogie der chemischen Constitution und der nahen Übereinstimmung der Krystallformen noch andere Eigenschaften aufzufinden, welche es gestatten, die im engeren Sinne des Wortes isomorphen Körper von den weniger nahe miteinander verwandten zu unterscheiden. Hierbei kommt besonders in Betracht das Verhalten isomorpher Körper gegenüber Lösungen.« Im nächsten Abschnitt (auf derselben Seite):

»Beide Erscheinungen (Fortwachsen und Aufhebung der Übersättigung) können unter Umständen dazu dienen, die Isomorphie zweier Substanzen zu erkennen, doch muß bemerkt werden, daß es Fälle von regelmäßigen Verwachsungen der Krystalle nicht isomorpher Körper gibt, welche den isomorphen Fortwachsungen nahe stehen, und daß die Krystallisation übersättigter Lösungen auch durch fremde Körper eingeleitet werden kann. Es können daher diese Erscheinungen mehr nur zur Bestätigung der Isomorphie, als zum eigentlichen Nachweis derselben dienen. Dieser ist in erster Linie zu basieren auf den Nachweis naher Übereinstimmung der Krystallstructur, welche sich aus der Übereinstimmung der Cohäsionsverhältnisse, der Winkel, der Wachstums- und Auflösungserscheinungen, sowie aus der nahen Übereinstimmung der topischen Parameter ergibt. Mit der letzteren . . . steht in nahem Zusammenhange die wichtigste Eigenschaft isomorpher Körper, nämlich die Fähigkeit, sich in wechselnden Mengen zu homogenen Krystallen zu mischen.«

S. 63 meint aber Groth: \*Es wäre daher, um der Wilkür in der Verwendung des Wortes \*isomorph« zu entgehen, geeignet, nur solche Körper als isomorphe zu bezeichnen, welche die Fähigkeit besitzen, in allen Verhältnissen zu homogenen Mischungen zusammenzukrystallisieren, deren Eigenschaften continuierliche Functionen ihrer Zusammensetzung sind.« Der auf den Beobachtungen Küster's (50, 54) und Roozeboom's (89) theoretischen Ableitungen fußenden, heute beliebtesten Methode, aus der Schmelzpunkteurve den Isomorphismus zu bestimmen, schließt sich aber Groth nicht an: \*Dies ist aber auch bei anderen Körpern der Fall, welche nicht im Verhältnisse der Isomorphie zueinander stehen, und die erwähnten, von Roozeboom theoretisch hergeleiteten Gesetze der möglichen Erstarrungscurven flüssiger Gemische gelten sowohl für isomorphe, wie für nicht isomorphe Körper, sodaß aus der Gestalt einer Schmelzcurve kein sicherer Schluß auf die Beziehung der Krystallstructur der beiden gemischten Körper gezogen werden kann«. (S. 64.)

Im großen und ganzen geht also daraus hervor, daß Groth an der Forderung der ähnlichen chemischen Constitution festhält, nicht aber streng an Gleichheit der Atomzahlen, wie es nach den ersten Sätzen über das Wesen der isomorphen Vertretung zu erwarten wäre. Auf Gleichheit, bezw. Ähnlichkeit der Structur legt Groth aber den größten Wert; die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, betrachtet er als Folge derselben.

Anomale Mischkrystalle, wie z. B. Salmiak und  $FeCl_3$ , sieht er mit Johnsen (39) als mechanische Gemenge an, Mischungen, wie die Plagioklasreihe, jedoch als echte isomorphe Mischungen: »Zu den eigentlichen isomorphen Mischungen sind dagegen diejenigen Fälle zu rechnen, in denen

zwei Substanzen, welche zwar keine vollkommen analoge chemische Constitution, aber eine sehr nahe Übereinstimmung ihrer Krystallstructur besitzen, eine continuierliche Reihe homogener Mischkrystalle bilden, wie z. B. die triklinen Feldspäte. Die Bevorzugung gewisser Mischungsverhältnisse in der eben genannten Reihe hängt vielleicht damit zusammen, daß eine bestimmte regelmäßige Verteilung der beiden Arten von Atomgruppen ein besonders stabiles Gleichgewicht der Krystallstructur darbietet, denn sie findet auch bei isomorphen Körpern von vollkommen übereinstimmender chemischer Constitution statt.«

Was die aus petrographischen Beobachtungen wahrscheinliche lückenlose Mischungsreihe der Feldspäte anbelangt, so liegt dabei eigentlich auch ein Zirkelschluß vor. Wir sagen nämlich: Weil eine bestimmte optische Eigenschaft hier eine continuierliche Änderung zeigt, so muß es auch die chemische Zusammensetzung tun, denn eine lückenlose Mischungsreihe muß continuierliche optische Veränderungen zeigen. Wir sind aber in diesen Fällen meist nicht in der Lage, die Erscheinung chemisch zu prüfen, denn selbst ein noch so feines Pulver wird noch Schichten verschiedener optischer Orientierung im einzelnen Korne zeigen1). Inwieweit dabei andere Beimischungen als des Albitsilicates2) oder optische Anomalien eine Rolle spielen, ist uns größtenteils unbekannt3) und wird darum gewöhnlich nicht berücksichtigt, sondern die Bestimmung des Feldspates nach den optischen Eigenschaften geschieht dann mitunter auf eine Genauigkeit von Bruchteilen eines Procentes, so, als ob die zuvor genannten Nebenfactoren ganz ausgeschlossen wären. Andererseits erscheint es dem Verf. auch unsicher, auf Grund der Schmelzexperimente auf die Lückenhaftigkeit der Reihe zu schließen, denn in der Natur wirken bei der Bildung der Feldspäte doch andere Umstände mit, die wir im Laboratorium nicht herstellen können, so ist es fast unmöglich, aus der einfachen, trockenen Schmelze ohne Flußmittel die sauren Feldspäte (Albit und Orthoklas) darzustellen. Immerhin gestatten uns die in der Natur beobachteten continuierlichen Schichtungen mit Wahrscheinlichkeit auf die Möglichkeit einer über weite Bereiche continuierlichen Mischbarkeit zu schließen. Gestützt wird diese Wahrscheinlichkeit eben durch die große Ähnlichkeit der Krystallform der beiden Endglieder, auch durch das fast gleiche Molekulargewicht. Wenn man die Formel der Plagioklase auf einen gemeinsamen Typus bringt, so ist dies

<sup>4)</sup> Vergl. Tarassenko, Tageb. d. 40. Vers. russ. Naturforscher und Ärzte, Kiew 4898, 379; Ref. diese Zeitschr. 4900, 32, 423; der gleiche chemische Zusammensetzung bei verschiedener Dichte fand.

<sup>2)</sup> Vergl. Dittler, über die Darstellung kalihaltiger, basischer Plagioklase. Min.petrogr. Mitt. 4910, 29, 273.

<sup>3)</sup> Fedorow, diese Zeitschr. 4899, 31, 579. — Viola, min.-petrogr. Mitt. 4904, 20, 499. Ref. diese Zeitschr. 4903, 37, 503.

eben nur der Versuch, die Ausnahme mit der Regel in Übereinstimmung zu bringen, genaueres wissen wir über die Constitution der Feldspäte doch nicht, selbst wenn wir die Tschermak'sche Methode der Bestimmung der Kieselsäuren als einwurfsfrei hinnehmen würden.

Die Beschränkung der Bezeichnung Isomorphie auf Substanzen, welche lückenlose Mischungsreihen bilden, läßt aber schon Groth's Schüler und Mitarbeiter an der chemischen Krystallographie, B. Goßner, in seiner Habilitationsarbeit (24) fallen. Diese ist eben dem Nachweis von Lücken und Abweichungen vom Retgers'schen Gesetze der Additivität des specifischen Gewichtes bei Substanzen gewidmet, die »direct isomorph« sind, nämlich analoge atomistische Zusammensetzung und ziemlich weitgehende Ähnlichkeit der Krystallform und der topischen Parameter besitzen. (Die correspondierenden Winkel zeigen in einem Falle nur Differenzen von 30'.) Hingegen hält Goßner an der Notwendigkeit chemischer Analogie fest (S. 456): Die Isomorphie selbst wird trotzdem der Ausdruck einer Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, also die Folge einer gewissen chemischen Analogie, sein, die allerdings je nach den Bedingungen wechseln kann und vielleicht erst in der Bildung eines Mischkrystalles zum Ausdruck kommt«. Weiter (S. 458): »Wir besitzen kein in allen Fällen ausreichendes Kriterium, um zu entscheiden, ob die Ähnlichkeit in der Krystallform wirklich eine Beziehung der chemischen Zusammensetzung der beiden Substanzen zum Ausdruck bringt. Die Isomorphie bringt nur das wichtige Gesetz zum Ausdruck, daß zwei Substanzen ihre chemische Ähnlichkeit auch im krystallisierten Zustande durch Annahme ähnlicher Krystallform äußern können. Der Beweis, daß die Ähnlichkeit in der Krystallform wirklich ein Ausdruck der chemischen Ähnlichkeit ist, ist in jedem einzelnen Falle zu erbringen und kann nur geliefert werden durch Analogieschlüsse und den eventuellen Nachweis von Mischkrystallen mit continuierlicher Änderung der Eigenschaften, für die die Gesetze aber erst in annähernder Gültigkeit erwiesen sind.« Darin liegt gewissermaßen das Zugeständnis, daß die Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung anticipiert ist, daß sie nur wegen der Mischbarkeit und der Ähnlichkeit der Krystallform angenommen wird, ohne leicht erkennbar zu sein; vielmehr erst construiert wird. Die im übrigen sehr verdienstvollen Untersuchungen Goßner's sollen in späteren Abschnitten näher besprochen werden, sie geben uns nämlich eine Möglichkeit an die Hand, uns eine Vorstellung von nicht-continuierlicher Raumerfüllung der krystallisierten Materie zu bilden, nach welcher zwischen den einzelnen Atomen oder Molekülen größere Zwischenräume existieren sollen. Andererseits zeigen sie, wie eingehendes Detailstudium der Eigenschaften der Körper Gesetze als nur annähernd gültig erkennen lassen kann, die im vorhinein durch ihre Einfachheit und Plausibilität den Anschein der Unumstößlichkeit erwecken.

Gleichheit der Spaltbarkeit ist nach Goßner (S. 434) kein sicheres Kriterium für Isomorphie, da sie für verschiedene Glieder der Reihe (z. B. der Alkalisulfate) für verschiedene Flächen wechselweise graduell verschieden sein kann. Siehe darüber auch das bei Fock (S. 431) Gesagte.

Im Gegensatze zu Goßner nehmen Stortenbeker (104) und Thiel (107) lückenlose Mischungsreihe als Bedingung für Isomorphismus an; ersterer leugnet direct die Möglichkeit einer Lücke wirklich isomorpher Mischungen; letzterer beschränkt diese Bedingung wenigstens auf absoluten Isomorphismus. Mit dieser Einschränkung kann man ja einverstanden sein, denn das Wort absolut setzt die höchste Übereinstimmung beider Körper voraus und die gleichzeitige Geltung aller Eigenschaften, die sich nur irgendwie als Bedingung für Isomorphismus auffassen lassen.

Wie schon an verschiedenen Stellen bemerkt, ist heute vielfach die Ansicht verbreitet, daß Mischbarkeit eine hinreichende Bedingung des Isomorphismus sei, mithin alle sich in verschiedenen Verhältnissen mischenden Substanzen isomorph (oder isodimorph) sein müssen. Da andererseits von van 't Hoff (36) für solche Mischungen der Name »feste Lösung« geprägt wurde, so ist es nicht zu verwundern, wenn (von van 't Hoff aber nicht) von manchen Autoren feste Lösung und isomorphe Mischung einfach identificiert wurden; die Gläser, die anfangs auch hierher gerechnet wurden, werden als sehr zähe Flüssigkeiten betrachtet.

Eine zusammenfassende Behandlung beider Begriffe gibt uns Bruni (43). Er rechnet die isomorphen Mischungen auch zu den festen Lösungen, weil an ihnen Beobachtungen gemacht wurden, welche sich mit den Gesetzen der Lösung vertragen. Bruni nimmt aber die Existenz von Gemischen an, deren Endglieder weder isomorph noch isodimorph sind, oder welche eine bedeutende Differenz in den Winkeln zeigen, wie Naphtalin und  $\beta$ -Naphtol; allerdings nennt er diese beiden an anderer Stelle wieder isogon. S. 52 sagt er aber: »Selbst wenn man von einigen extremen Fällen absieht . . ., müssen wir doch zugeben, daß zwischen Löslichkeit in festem Zustande und der Krystallform keine Beziehung quantitativer Natur formuliert werden kann. Man könnte zwar erwarten, daß die Neigung zweier Stoffe, zusammenzukrystallisieren, um so größer sei, je höher der Grad des Isogonismus ist. Dies ist aber oft nicht der Fall. «

S. 64 führt er als Beispiel für Mischung ohne Übereinstimmung der Krystallform die Mischkrystalle von J und Benzol $^1$ ) und die bekannten

<sup>4)</sup> Welche beiden übrigens vielleicht doch vergleichbar sind, Johnsen (39), S. 129 führt für J an:  $\alpha:b:c=0.4866:1:0.7324$ , für Benzol 0.89:1:0.8.  $\alpha$  für Benzol ist fast das doppelte wie bei Jod. Da ein genauerer Vergleich wegen der Schwierigkeit der Untersuchung vorderhand nicht möglich sein dürfte, so kann diese Frage nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

Eisensalmiakkrystalle an, für Gleichheit der Krystallform ohne Mischbarkeit die Alaune von Na und K, von NH4 und Hydroxylamin. S. 68 trennt Bruni folgende zwei Erscheinungen: »4) Durch Constitutionsähnlichkeit bedingte Analogie in der Krystallform (Morphotropie), welche bis zum vollkommenen Isogonismus reichen kann. 2) Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden (Symmorphismus), welche bis zur lückenlosen Mischbarkeit gehen kann. Den gebräuchlichen Ausdruck Isomorphismus möchte ich für den Fall reservieren. daß Isogonismus und Symmorphismus gleichzeitig vorhanden sind. Dies scheint mir sowohl den Bedürfnissen einer rationellen Classification, wie dem bisherigen Sprachgebrauche zu entsprechen.« Dabei ist zu bemerken, daß Bruni den Ausdruck Isogonismus für jene Erscheinung anwendet, die dem Wortsinne der Isomorphie entspricht. Andere Autoren wenden diese Bezeichnung aber auf eine anscheinend zufällige Winkelähnlichkeit an, wie sie z. B. bei allen tesseralen Substanzen vorhanden ist. Aus diesen, wie aus etymologischen Gründen möchte sich Verf. darum nicht dem von Bruni vorgeschlagenen Gebrauche des Wortes Isomorphismus anschließen, wenn es allerdings richtig ist, daß derselbe dem heutigen Gebrauche am besten entspricht. Zum Teile bestimmt darin den Verf. wohl auch der Umstand, daß der nach Bruni definierte Isomorphismus für mineralogische Zwecke nicht leicht praktikabel ist, da wir oft nicht in der Lage sind, bei Mineralien die Mischbarkeit nachzuweisen. Dieser Standpunkt kann freilich wissenschaftlich nicht stichhaltig sein; Verf. legt darum auf die Etymologie des Wortes mehr Wert. Doch möchte der Verf. die Vermutung nicht ganz unterdrücken, daß ein ähnlicher praktischer Standpunkt auch bei der alleinigen Betonung der Mischbarkeit als Bedingung für Isomorphie maßgebend gewesen sein könnte, um sich nämlich der umständlichen und ebenfalls oft nicht recht möglichen krystallographischen Untersuchung zu entziehen. Jedenfalls hält Verf. daran fest, daß für die Definition des Isomorphismus die nackte Tatsache, daß es chemisch verschiedene Körper gibt, welche annähernd ähnlichen krystallographischen Bau zeigen, in erster Linie maßgebend sein soll; Ähnlichkeit der Constitution sollte nicht zur Definition herangezogen werden; wie schon anfangs betont, beruht diese Beschränkung auf dem von Mitscherlich untersuchten Ausgangsmaterial und wir kennen Substanzen mit ganz ähnlichem Krystallbau, bei denen die Ähnlichkeit der chemischen Constitution erst auf Grund der Krystallform berausgeklügelt wird. Die Mischbarkeit schien anfangs eine notwendige Folge der gleichen Krystallstructur zu sein, bis uns die Erfahrung lehrte, daß sich auch krystallographisch recht verschiedene Körper mischen können, andererseits krystallographisch ähnlich gehaute Substanzen, sei es aus Gründen der verschiedenen Löslichkeit, sei es aus anderen Ursachen, sich nur in sehr beschränktem Maße oder gar nicht mischen. Verf. möchte darum die Mischbarkeit ebenso wie die Fortwachsung als Indicien für die

Wahrscheinlichkeit der Isomorphie ansehen; die Entscheidung darüber, ob wirklich Isomorphismus vorliegt, soll jedenfalls erst nach genauerer krystallographischer Untersuchung gefällt werden. Gleichwie Groth (s. oben), hält es darum Verf. nicht für richtig, der thermischen Methode der Prüfung auf Isomorphismus den Vorrang vor der krystallographischen einzuräumen, wie dies Bruni am Schlusse seines Werkes tut. Mit der Mischbarkeit eng verkettet, kann der thermischen Methode darum keine größere Beweiskraft zugeschrieben werden als dieser. Natürlich, eine bloße Messung der Krystalle ohne Untersuchung der Spaltbarkeit und der Rolle, die die verglichenen Flächen im Verbande spielen (also auch des Habitus), kann uns leicht zu Irrtümern führen; wenn wir von der Methode ganz absehen wollen, durch willkürliche Multiplication der Axen Isomorphien herauszurechnen, wie dies z. B. Linck (58) beim Vergleich von 5R des Ilmenits und 8R des Siderits tut (S. 200), oder wie es bezüglich der Einreihung des Be zu den dreiwertigen Elementen geschah, weil man das beobachtete Rhomboëder des BeO mit einem abgeleiteten des Korunds verglich. Letzteres ist übrigens ein gutes Beispiel dafür, wie oft in der Wissenschaft vorgefaßte Meinungen eine falsche Auslegung der beobachteten Tatsachen verursachen. Bruni empfiehlt übrigens selbst, womöglich beide Untersuchungsmethoden, die thermische und die krystallographische, nebeneinander zu gebrauchen.

Was die von Retgers geforderte Additivität vieler Eigenschaften betrifft, so äußert sich Bruni darüber S. 68: »Diese Überschätzung der reellen Bedeutung der Additivität ist von jeher eines der in diesem Studiengebiete am stärksten eingewurzelten Vorurteile gewesen.«

Was die Rolle anbelangt, die der Isopolymorphismus bei der Frage spielt, ob der thermischen oder der krystallographischen Methode der Vorrang eingeräumt werden soll, so wird davon in dem entsprechenden Capitel die Rede sein.

Tutton, einer derjenigen, die durch ihre Arbeiten am berufensten sind, über Isomorphie zu urteilen, sagt in seinem, die Resultate jahrzehntelanger Beobachtungen zusammenfassenden Werke (110) auf S. 124—125:

»An isomorphous series is one the members of which bear some definite chemical analogy and crystallise according to the same system of symmetry and in the same class of that system, and develop the same forms inclined at angles which only differ by a very few degrees, rarely exceeding 30 « 1).

Eine ähnliche Stelle findet sich auch auf S. 193.

4) Seine Definition bezieht sich auch auf »isomorphous Series«, in dem zweiten Worte liegt schon gewissermaßen eine Voraussetzung einer Analogie. Die Entwicklung gleicher Flächen ist wohl nicht ganz correct, wie K. v. Hauer (29 b) nachwies. Den von Linck (58, S. 196) geschaffenen Ausdruck Eutropie erläutert Tutton folgendermaßen:

»An eutropic series is one which the small angular differences and also the structural and physical properties of the crystals obey the law of progression according to the atomic weight of the interchangeable elements which give rise to the series and belong to the same family group of the periodic classification.«

Tutton hält also an der chemischen Analogie isomorpher Körper fest. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß er sich fast ausschließlich mit chemisch analogen Stoffen befaßte und die Gesetze eutropischer Reihen experimentell verfolgte. Letztere waren wohl schon früher (von Kopp, Schrauf, Linck usw.) namentlich in bezug auf das Molekularvolumen angedeutet worden. Er zeigt uns aber auch, daß Elemente aus anderen Gruppen des periodischen Systems, als der Ausgangsserie, diesen Gesetzen nicht gehorchen und darum Atome oder Atomgruppen mit stark verschiedenem Gewicht, wie Ammonium und Thallium, irgendeinem Gliede der ersten Serie, im concreten Falle dem Mittelgliede, nahestehen können. Inwieweit hier das Atomvolumen eine Rolle spielt, untersuchte Tutton nicht näher, er stellt nur die sehr ähnlichen Molekularvolumina der betreffenden Salze wie die übrigen Eigenschaften nebeneinander.

Auf die theoretischen Folgerungen Tutton's über die Structur der Krystalle kommen wir später zurück.

In der letzten Zeit erschien eine zusammenfassende Arbeit: Ȇber Morphotropie und Isomorphie« von R. Freis (24). Dieser schließt sich in der Definition des Isomorphismus Bruni an, indem er Mischbarkeit als Symmorphismus, Ähnlichkeit der Krystallform als Isogonismus (und zwar ohne Rücksicht auf chemische Constitution) bezeichnet; isomorph aber nur solche Körper nennt, die bei chemischer Analogie zugleich isogon und symmorph sind. Fortwachsung und Impfwirkung läßt er als Indicienbeweise gelten, der Schmelzcurve mißt er keine höhere Bedeutung zu als Groth. Es seien hier aber einige Sätze aus dieser Arbeit citiert, welche sehr auffallende Bemerkungen enthalten, vielleicht sind einige davon auf Druckfehler zurückzuführen, in allen Fällen scheint dieser Entschuldigungsgrund aber nicht zuzutreffen. So sagt er auf S. 7:

» Ebenso gibt auch die Fähigkeit, homogene Mischkrystalle zu bilden . . . kein vollkommen einwandfreies Kriterium für den Isomorphismus ab. So bilden Bleiglanz (PbS) und Kupferkies  $(CuFeS_2)$  . . . und noch viele andere verschieden krystallisierende Stoffe isomorphe Mischungen. Umgekehrt können sich wieder sonst streng isomorphe Körper oft nur in ganz bestimmten Mengenverhältnissen zu homogenen Krystallen mischen.«

Der Verf. vertritt zwar eine ganz ähnliche Ansicht, daß aber iso-

morphe Mischungen von Bleiglanz und Kupferkies existieren, war ihm bislang unbekannt, auch Mügge (73, S. 353) macht über parallele Verwachsungen der beiden Mineralien nur sehr spärliche Angaben. Wenn auch parallelen Verwachsungen und isomorpher Mischung vielleicht eine gemeinsame Ursache zugrunde liegt, so sind sie doch sicher nicht ident.

Ferner: »In hochatomigen Verbindungen können daher mehrere Atomgruppen zusammen Isomorphie bewirken, während sie einzeln in einfacheren Verbindungen diese Fähigkeit nicht besitzen, z. B. die Alaune  $Al_2(SO_4)_3$ .  $K_2SO_4.24H_2O$  und  $Cr_2(SO_4)_3.CrSO_4.24H_2O$ . « Hier wäre wohl ein Druckfehler die einfachste Erklärung, welchen Sinn hat aber dann der vorhergehende, auf »Massenisomorphismus« bezügliche Satz? Die Definierung des Isodimorphismus, die Freis gibt, wird unter dem betreffenden Capitel besprochen werden.

R. Marc (62) befaßt sich lediglich mit den Erscheinungen isomorpher Mischungen, nicht mit der krystallographischen Seite der Isomorphiefrage. Vergl. übrigens das Capitel über die Eigenschaften isomorpher Mischungen.

Es seien nun noch einige Definitionen besprochen, welche in neueren Lehrbüchern der Mineralogie, Krystallographie, physikalischer Krystallographie usw. gegeben werden.

Bauer (3, S. 367) behält die chemische Analogie als notwendige Bedingung bei, Calcit und Natronsalpeter läßt er aber als isomorph gelten. Im übrigen verzichtet er aber auf eine genauere Definition: »Überhaupt befindet sich die Lehre vom Isomorphismus zurzeit in einem unfertigen Zustand«.

Doelter (16) führt eine Anzahl Definitionen der Isomorphie an, vermeidet es aber, selbst eine solche zu geben; über seine Einteilung der Körper nach dem Grade der Isomorphie wird später gesprochen werden.

Die Definition, welche Groth in der vierten Auflage seiner »Physikalischen Krystallographie« gibt, deckt sich natürlich mit der bereits besprochenen in der »Chemischen Krystallographie«.

Klockmann (43, S. 239): »Mineralien, überhaupt krystallisierte Körper, heißen isomorph, wenn sie mit analoger Krystallform analoge chemische Constitution verbinden und außerdem erweislich ist, daß ihre Substanzen in jedem beliebigen Mischungsverhältnis homogene Krystalle bilden.«

Miers (67, S. 213—241) vermeidet eine präcise Definition des Isomorphismus, wohl sagt er S. 214: »Upon these three facts: 1) Similar compounds have nearly the same forms (isomorphism): 2) A compound may exist in several forms (polymorphism); 3) Similar radicles may partially replace each other without altering the form (Isomorphous mixture), rests the whole structure of modern mineralogical classification etc. « Für

Gruppen, wo eine Mischung nicht bekannt ist, ninmt er, weil einige Autoren die Mischbarkeit als notwendige Bedingung des Isomorphismus angeben, nur den Ausdruck »Mineral group« an. Auffallend ist, daß Miers auf Mischungen nicht isomorpher Körper keine Rücksicht nimmt: »Now, the substances, which can mix to form solid solutions, are precisely the isomorphous compounds«. S. 229: »Those crystallised mixtures in which all the physical properties are continous functions of the composition, may now be distinguished as solid solutions«. Solche mit großer Lücke in der Mischungsreihe nennt Miers hingegen »dilute solutions«.

Was die Feldspatgruppe anbelangt, so sagt Miers: »... can scarcely be called isomorphous in the original sense of the word, the plagioklases are solid solutions, not necessarily isomorphous mixtures in the narrow sense«.

Miers vergleicht aber auch die Zwillingsbildung mit isomorpher Mischung, bezw. Fortwachsung (S. 240): »Twinning and pseudosymmetry are, on this assumption, due to the fact, that the same particles may fit almost equally well into the structure in the twin position or positions as in the original position«. Auf die Bedeutung dieses Satzes für die Theorie isomorpher Mischungen und Fortwachsungen wird später Rücksicht genommen werden.

Zirkel (75) bezeichnet in der 44. Aufl. der Naumann'schen »Elemente der Mineralogie« als Isomorphie die Fähigkeit, zweier oder mehrerer verschiedener Sustanzen von ähnlicher chemischer Constitution, in den Formen eines und desselben Formencomplexes zu krystallisieren oder ähnliche und in ihren Grunddimensionen sehr nahe stehende Krystallformen zu bilden.

Die Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens wird als entscheidendes Merkmal (S. 308), und zwar (S. 313) bei chemischer Analogie als hinreichende Bedingung angesehen: »Wenn zwei Verbindungen von analoger, chemischer Constitution sich in verschiedenen Verhältnissen mischen und dabei doch Krystalle von übereinstimmender Form erzeugen, so darf man daraus auch umgekehrt auf die Isomorphie dieser Verbindungen schließen.«

An der analogen chemischen Zusammensetzung wird nicht consequent festgehalten, Aragonit und  $KNO_3$  werden z.B. als gar nicht verwandt angeschen, wohl aber Diaspor und Chrysoberyll. Mit Recht weist aber Zirkel darauf hin, daß die Rolle, welche die Grundform spielt, nicht aus den Augen verloren werden darf. Gleiche Spaltbarkeit wird als Merkmal ausgeschaltet, als Beispiel isomorpher Körper von verschiedener Spaltbarkeit wird Zinkblende und Alabandin angeführt, beide tesseral-hexakistetraëdrisch, erstere aber nach dem Rhombendodekaëder sehr vollkommen, letzterer nach dem Würfel vollkommen spaltbar. Hier mag es vielleicht zweifelhaft erscheinen, ob wirkliche Isomorphie vorliegt; die tesseralen Krystallklassen lassen die Möglichkeit offen, daß auch Körper von ver-

schiedener Structur in derselben Klasse krystallisieren können, die Winkel sind ja hier durch die Symmetrie gegeben. Alabandin ist zudem noch wenig genau krystallographisch untersucht. Der geringe Gehalt an MnO, den einige Zinkblenden aufweisen, kann nicht als beweisend für die Mischbarkeit angesehen werden, da derartige kleine Beimengungen auch Verunreinigungen sein können. Maßgebend ist hier höchstens die sonst häufige Isomorphie von Zn- und Mn-Verbindungen.

Tschermak (409, S. 304 ff.) setzt die chemische Analogie insofern voraus, als er sagt: »Das bedeutendste Resultat, zu welchem die Vergleichung der Krystallform verschiedenartig zusammengesetzter Verbindungen führte, ist die Wahrnehmung, daß chemisch-analog zusammengesetzte Verbindungen häufig eine gleiche oder ähnliche Krystallform zeigen . . . Da der Isomorphismus den Zusammenhang der chemischen und physikalischen Beschaffenheit andeutet, so ist von vornherein klar, daß hier unter ähnlicher Krystallisation nicht bloß eine Gleichheit oder Ähnlichkeit der Kantenwinkel (Isogonismus), sondern die Gleichheit oder Ähnlichkeit des Krystallbaues zu verstehen sei. Demnach werden bei der Vergleichung der Formen sowohl die Winkel der wirklich vorhandenen Flächen als auch die Verhältnisse der Cohäsion, und zwar zuerst der Spaltbarkeit, in Betracht genommen.«

Die Tschermak'sche Definition schließt sich, ähnlich der Sohnekeschen, am meisten der Wortbedeutung an. Daß Tschermak in Wirklichkeit auf die chemische Analogie keinen großen Wert legen konnte, ergibt sich wohl zur Genüge aus seinen zahlreichen Arbeiten über die Feldspat-, Glimmer-, Chlorit-, Turmalingruppe und anderen, wo er ja vielfach sehr heterogene Formeln für die Endglieder annimmt, welche aber doch vielfach adoptiert wurden. Der Widerspruch, den seine Theorie der Zusammensetzung der Feldspäte fand, ist fast verschwunden oder auf ein anderes Gebiet übergegangen, indem man wohl die Mischung der Feldspatendglieder annahm, aber aus theoretischen Gründen, weil die Eigenschaften der Zwischenglieder nicht genau in die berechnete Curve paßten, oder weil man eben auf die chemische Analogie Wert legte, diese Mischungen nicht als isomorphe gelten lassen wollte. Über Bevorzugungen bestimmter Verhältnisse vergleiche übrigens die Bemerkung Groth's auf S. 440. Die Mischbarkeit ist bei Tschermak eine Nebenerscheinung, ein Grenzfall paralleler Verwachsung bei unendlich kleiner Schichtdicke. Diese Annahme wird wohl von vielen bestritten, sie verträgt sich namentlich nicht mit den Beobachtungen Goßner's.

Viola (111) sagt S. 227: »Die regelmäßigen Verwachsungen der Krystalle können nur dort möglich sein, wo es sich um zwei oder mehrere Krystalle handelt, deren Grundgestalten sehr ähnlich sind, denn nur unter

dieser Bedingung werden drei<sup>1</sup>) Elemente derselben recht nahe zur Deckung kommen können.

Ähnlich gebaute Krystalle, deren Harmonie die gleiche ist, werden isomorphe Krystalle genannt, wenn außerdem ihre chemischen Verhältnisse nahe aneinander liegen. Die regelmäßige Verwachsung erscheint also bei den isomorphen Krystallen, und sie erzeugt isomorphe Mischung.«

Nach den angeführten Beispielen wären also Glimmer und Chlorit isomorph.

S. 276: »... es handelt sich in einer isomorphen Reihe nicht nur um die gleiche Gestalt (Form), sondern auch um ein ähnliches chemisches und physikalisches Verhalten der einzelnen Glieder der Reihe. Man würde daher besser der Natur der Sache entsprechen, wenn anstatt 'Isomorphismus' 'Grad des Isomorphismus' gesagt würde.«

S. 297: »Aus der Fähigkeit zweier Krystalle, sich untereinander zu mischen, zeigt sich, ob sie nahe oder weit isomorph verwandt sind. Und aus der Grenze ihrer Krystallverdünnung (= feste Lösung) leitet sich somit ihr Isomorphismusgrad ab.«

Viola läßt also die Forderung gleicher Symmetrieklasse oder Systems ganz fallen, wie es seiner ganzen Auffassung der Krystallstructur und der Einteilung nach Harmonien (etwa = Fedorow's Syngonie) entspricht. Chemische Analogie behält er anfangs als Kennzeichen bei, in der letztangeführten Bemerkung aber sieht er von ihr wie von der Ähnlichkeit der Krystallform ganz ab und betrachtet nur die Mischbarkeit, die er anfangs als Folge der ähnlichen Krystallform angesehen hatte, als Gradmesser des Isomorphismus. S. 296 findet sich dann die merkwürdige Behauptung: »Nur die Kieselsäure  $SiO_2$  kann die Feldspäte ziemlich viel verdünnen, obwohl sie mit diesen nicht isomorph ist.« (!)

Die Ersetzung des Ausdruckes »Isomorphismus« durch »Grad des Isomorphismus« ist wohl ein kleiner Lapsus; Verf. hat schon früher angedeutet, daß man doch vorher einen Begriff kennen muß, bevor man ihn graduiert. Daß es verschiedene Grade des Isomorphismus gibt, ja geben muß, wurde ebenfalls schon früher betont.

Wallerant (112) definiert in seiner Traité de minéralogie, S. 450 den Isomorphismus wie folgt:

»... l'isomorphisme consiste dans la propriété qu'ont certains corps de pouvoir se mélanger en toutes proportions pour cristalliser.«

<sup>4)</sup> Verwachsungen nicht ähnlicher Krystallformen, wie z. B. Jodkali mit Glimmer, Bleiglanz mit Chlorblei werden als einfach, bezw. zweifach parallele Verwachsungen von den »regelmäßigen«, wo mehr als zwei vorherrschende Elemente zur Deckung gelangen, unterschieden.

Die Gleichheit der Krystallform und die analoge chemische Constitution wendet er nur zur Erklärung der von ihm angeführten Fälle des Isomorphismus an. Daß Analogie in der Zusammensetzung vorhanden sein müsse, leugnet er geradezu, bezüglich der gleichen Symmetrie weist er auf die Isomorphie von Körpern mit Annäherung an eine bestimmte Symmetrie (à forme limite) hin.

In seiner »Cristallographie« (114a) S. 330—338, sowie in den Fortschritten der Mineralogie (114b) hingegen tritt er für die gleichzeitige Geltung aller drei Eigenschaften: Ähnlichkeit der Form, der chemischen Zusammensetzung und der Mischbarkeit ein, sodaß solche Körper, bei welchen nur je zwei dieser Eigenschaften miteinander verbunden sind, nicht als isomorph zu betrachten sind.

Wie wir aus all den vielen Definitionen gesehen haben, wird von den meisten Autoren ein Hauptgewicht auf die Mischbarkeit der zu vergleichenden Substanzen gelegt, von vielen wird dieselbe als hinreichender Beweis betrachtet, daß Isomorphie, wenn auch vielleicht nur als sog. Isodimorphie, vorhanden ist. Und das Studium der Erscheinung, die als Isomorphie bezeichnet wird, beschränkte sich darum namentlich in der letzten Zeit auf die physikalischen Eigenschaften dieser Mischungen, namentlich specifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Dampfdruck, Löslichkeit und die optischen Eigenschaften. Wir wollen daher, bevor wir zu den theoretischen Vorstellungen von der Natur derselben und damit von der Erklärung des Isomorphismus, sowie zu den mit dem Isomorphismus verwandten Begriffen übergehen, mit diesen Mischungen, ihren Eigenschaften und ihrem Verhältnis zu den » festen Lösungen« uns etwas befassen. Die Kenntnis solcher Mischungen nach Verhältnissen, die über einen gewissen Bereich continuierlich sind, ist älter als die des Isomorphismus. Genauere Angaben darüber finden wir bei Beudant (4, S. 18): »... un composé chimique ou un minéral, suscéptible d'une cristallisation dépendante de sa composition éssentielle et définie, peut être mélangé d'un ou de plusieurs principes étrangers à sa composition, non pas seulement en petite quantité, mais même dans une proportion extrèmement considérable, sans que pour cela sa forme cristalline ou de moins son système cristallin, en sont altérés en aucune manière«... Und (5) S. 254 in der Fußnote wird der Unterschied zwischen »combinaisons chimiques, mélanges mécaniques« und »mélanges chimiques« betont 1). Die »mélanges chimiques« entsprechen unseren »festen Lösungen« bezw. auch den »isomorphen Mischungen«. Namentlich das Beobachtungsmaterial

<sup>1) »</sup>j'ai voulu seulement faire senter, que les associations de ces corps ne sont ni le résultat d'un mélange purement mécanique, ni celui d'une combinaison en proportions définies et constantes.

Beudant's gehörte zu den letzteren, es war dasselbe, welches Mitscherlich auf die Idee brachte, daß nur die atomistische Gleichartigkeit die gleiche Krystallform bedinge, nämlich die Sulfate der zweiwertigen Metalle. Da nämlich Mitscherlich von der Annahme ausging, daß  $FeSO_4$  mit  $6H_2O$  monoklin (damals als rhomboëdrisch angesehen) krystallisiere, und er Mischkrystalle von  $CuSO_4$  und  $ZnSO_4$  von der Form des Eisenvitriols erhielt, so nahm er für diese  $6H_2O$  an, und dies war für ihn der Beweis, daß die gleiche Anzahl Atome für die Krystallform maßgebend sei.

Einen ganz anderen Charakter als die von Beudant untersuchten Mischungen tragen die Färbungen sonst farbloser Krystalle, wie  $Sr(NO_3)_2$  +  $5H_2O$  mittelst Farbstoffextracten, wie Campêcheholz usw., die Sénarmont (99) darstellte. Diese Farbstoffe selbst waren nicht krystallisierbar, wie Sénarmont ausdrücklich betont. Es kann sich darum hier nicht um parallele Verwachsungen oder orientierte Einschlüsse handeln, wie Johnsen (39) auf Grund der Phasenregel meint. Allerdings ist es die Frage, ob diese Mischungen einen stabilen Charakter tragen, und nur dann hat die Phasenregel eine Gültigkeit.

Solche Mischungen, oder Tinctionen, von Bodländer zu den Adsorptionen gerechnet, möchte Verf. als feste Lösungen nicht isomorpher Substanzen betrachten.

Auch Kopp (47) unterscheidet diese dilut gefärbten Krystalle von den isomorphen Mischungen.

K. v. Hauer (29) nimmt an, daß zur Mischung zweier Salze in obiger Weise nur isomorphe Substanzen befähigt seien: »Die gleiche Krystallgestalt, vereinigt mit dem gleichen chemischen Typus in der Zusammensetzung, sind somit die unentbehrlichen Bedingungen für zwei Salze, welche in der gedachten Art ein Individuum erzeugen wollen.«

Die Eigenschaft, Schichtkrystalle zu bilden, nennt Hauer Episomorphismus.

Was die Eigenschaften, namentlich die optischen, der Mischkrystalle anbelangt, so spricht Mallard (59b) schon die Vermutung aus, daß die verschiedenen Moleküle sich gegenseitig beeinflussen werden: »Ce premier cas (Cristaux formés par des groupements moléculaires) peut être resolu sans autre hypothèse que celle qui consiste à admettre que les molécules diverses qui entrent dans la structure du cristal gardent . . . les propriétés optiques qui leurs appartiennent dans les cristaux, ou chacune d'elles entre seule. Cette hypothèse ne peut d'ailleurs être qu'approximative. Il est hautement vraisemblable, que, lorsque des molécules de nature divérses sont mises en contact, il doit se manifester certaines altérations mutuelles dans les propriétés physiques de chacune d'elles.«

Mallard betrachtet auch Zwillingsverwachsung und isomorphe Schich-

tung, bezw. Michung, vom gleichen Standpunkte; diese Theorie diente ihm ja zur Erklärung der optischen Anomalien durch Verwachsung niedriger symmetrischer Einzelindividuen. »Cette partie de la théorie s'applique encore aux cristaux dans lesquels il n'entre qu'une seule espèce de molécules, mais dans lesquels celles-ci s'empilent suivant des orientations différentes.«

(61b) sagt er von dem Zusammenkrystallisieren, das er »syncristallisation« nennt: »C'est là un fait capital, et bien loin de vouloir l'atténuer, je crois qu'on n'en a pas encore tiré tout qu'il contient. Mais, quelle qu'en soit l'importance, ce n'est qu'une loi physique qu'il est illogique d'introduire dans une définition.« Weiter in bezug auf Fortwachsung: »Toute fois l'attraction polaire entre deux substances qui ne peuvent pas se rencontrer dans le même dissolvant, sera toujours si faible et si difficule à mettre en évidence, que l'absence de ce charactère ne permettra jamais de conclure d'une façon certaine au non-isomorphisme de substances que rapprochera d'ailleurs la forme cristalline . . . On ne peut dire cependant, que la perfection absolue de la syncrystallisation est bien rare, et que le mélange des deux substances isomorphes dans le même cristal, ne se fait jamais que dans certains limites.«

Sehr zahlreiche Arbeiten über Mischungen, namentlich auch solcher »nicht isomorpher« Körper, verdanken wir O. Lehmann. (53) S. 528 sagt er von solchen Mischkrystallen:

»Ich stelle dabei die An- und Einlagerung einer krystallographisch und chemisch anders gearteten Substanz durchaus auf gleiche Stufe mit den sog, isomorphen Mischungen.« »Es schien mir so hinlänglich klar ausgedrückt, daß ich Mischkrystalle, seien sie nun isomorph oder nicht isomorph, so auffasse, daß sich die fremde Substanz in feinster Verteilung, d. h. in (physikalische) Moleküle zerteilt, zwischen die Moleküle des wachsenden Krystalles einlagert, also nicht etwa so, wie dies bezüglich des Isomorphismus gewöhnlich geschah, als Einlagerung einiger fremder chemischer Moleküle in ein physikalisches.« In einer späteren Arbeit¹) untersuchte Lehmann die Färbbarkeit von Bernsteinsäurekrystallen durch verschiedene Farbstoffe, wie Karthaminsäure, Modebraun, Nigrosin u. a., ohne aber Angaben über die Krystallform oder die Krystallisierbarkeit der letzteren zu machen. Was die von ihm näher untersuchten Mischungen von Salmiak mit verschiedenen Metallchloriden anbelangt (56, I. Bd., S. 427-434), so scheinen die Verhältnisse nicht bei allen dieselben zu sein. Während bei FeCl3 der Eindruck wirklicher homogener »fester Lösung« erweckt wird, so scheinen bei FeCl2 und CoCl2 auch wirkliche mechanische Gemenge

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, 8, 545.

vorzuliegen, die wahrscheinlich so fein werden können, daß wir sie auch mit dem Mikroskope nicht mehr zu trennen vermögen. Verf. beobachtete selbst solche Verhältnisse an Åkermanittafeln von Sandviken 1). Dieselben waren trübe, nur das Centrum war frei und durchsichtig. Dieses war einaxig, die trüben Felder zeigten wechselnd großen Axenwinkel, die Doppelbrechung war um so stärker, je trüber sie waren. Bei starker Vergrößerung konnte man an einzelnen Stellen erkennen, daß die Trübung aus dendritischen Skeletten, vielleicht von Pyroxen, bestand, die Zwischenräume zeigten das normale Verhalten einaxiger Krystalle.

van t'Hoff (36) behandelt, wie erwähnt, die isomorphen Mischungen als einen Fall fester Lösungen, ohne beide Begriffe zu identificieren. Er versucht, die Gesetze der Lösungen auf sie anzuwenden und eventuell das Molekulargewicht der gemischten Substanzen zu bestimmen. Die angegebenen Methoden sind jedenfalls verwendbar, um zu entscheiden, ob die anderen Arten der \*festen Lösungen« ein analoges Verhalten zeigen; oder sie von den isomorphen zu trennen. Diesbezügliche Untersuchungen wurden dann auch von Bodländer, Fock, Hollemann, Barchet, Wegscheider<sup>2</sup>) und anderen angestellt, aber mit sehr verschiedenen Resultaten. Wir kommen später auf einige derselben zurück.

Des Satzes von Retgers über die Additivität des specifischen Gewichtes isomorpher Mischungen wurde bereits bei der Besprechung seiner Definition gedacht. Nach ihm ist dieselbe ein Beleg für die Isomorphie insofern, als zwei Substanzen, deren Mischungsreihe eine Lücke aufweist (was Retgers mit Rücksicht auf die Löslichkeit zuläßt), dann nicht mehr als isomorph zu betrachten sind, wenn die beiden Stücke der Linie, welche die den specifischen Gewichten der Mischungsglieder entsprechenden Punkte verbindet, nicht ihre gegenseitige Fortsetzung bilden. Er nimmt dann Isodimorphie an.

Die Mischungen, wie  $NH_4Cl$  mit  $FeCl_3$  usw., stellt Retgers als anomal außer Betracht, (86) in einer Fußnote meint er: »Sobald die ungemein starken Doppelbrechungserscheinungen der regulären Krystalle auftreten,

<sup>4)</sup> Miner.-petrogr. Mitt. 4904, 23, 431.

<sup>2)</sup> Boltzmann-Festschr. 1904, 367.

muß man Verdacht haben, daß abnormale Mischungserscheinungen und keine echten isomorphen Mischungen existieren. Übrigens hält Retgers solche anomale Mischkrystalle, wie die des Eisensalmiaks, für Einschlüsse: »Ich neige sonst sehr zu der Ansicht, daß die fremden Metallchloride im allgemeinen als ihr gewöhnliches Hydrat aufgenommen werden, und zwar mit ihren eigenen Krystallformen, sodaß man hier wirkliche Einlagerung von allerlei anisotropen Körpern von verschiedenen Krystallsystemen zwischen die regulären Salmiakteilchen findet.«

Arzruni's Ansicht über die Notwendigkeit der Mischbarkeit für isomorphe Substanzen haben wir bereits kennen gelernt

Muthmann (74) nennt solche Substanzen, welche, ohne selbst isomorph zu sein, doch Mischkrystalle zu bilden vermögen, symmorph, dieser Ausdruck wurde, wie bereits erwähnt, von Brauns für das gerade Gegenteil angewendet, während Bruni und Freis auf die ursprüngliche Anwendung zurückkommen.

Muthmann (74) bringt in der gleichen Arbeit Beispiele, daß Salze oder Ester von nicht isomorphen Säuren isomorph sein können, daß mithin der Isomorphismus keine rein chemische Eigenschaft jener Säuren oder Basen sein kann. Es ist danach vielmehr wahrscheinlich, daß er im ähnlichen Aufbau aus den einzelnen, vielleicht in der Größe ebenfalls annähernd gleichen Molekülen beruht.

Wyrouboff (148) führt einige angebliche isomorphe Mischungen von Substanzen an, die krystallographisch stark verschieden sind:

```
so Ba W_4 O_{13} \cdot 9\frac{1}{2}H_2 O a:b:c=0,9962:4:4,5070
und Co W_4 O_{13} \cdot 9\frac{1}{2}H_2 O a:b:c=0,9878:4:4,3764.
```

Das ist eine für isomorphe Substanzen sehr starke Verschiedenheit, vielleicht liegt auch eine Isodimorphie vor (oder wurde dieselbe von einem Druckfehler verursacht?).

Anschließend an die Arbeit D. Klein's (42, S. 446) tritt Wyrouboff dafür ein, »que la possibilité de cristalliser ensemble n'est pas une condition indispensable d'isomorphisme, car cette possibilité dépend de conditions physiques, qui ne tiennent ni à la composition chimique, ni à la forme géometrique et appartiennent à un ordre de propriétés que la loi de l'isomorphisme n'a pas mission de généraliser.«

Küster (51) kam bei seinen Untersuchungen an verschiedenen organischen Verbindungspaaren, die zum Teil aus der Literatur als isomorph bekannt waren, zu dem Resultat:

»Der Schmelzpunkt eines isomorphen Gemisches ist nach der Mischungsregel berechenbar aus den Schmelzpunkten der Componenten. Auf solche Gemische oder Lösungen findet der allgemeine Satz über die Erstarrungspunkte von Lösungen keine Anwendung, weil die Voraussetzung für die Gültigkeit des letzteren Satzes, die Ausscheidung reinen Lösungsmittels, nicht zutrifft.«

Die letztere Begründung ist von großer Wichtigkeit. Danach müssen also auch andere feste Lösungen, die nicht aus isomorphen Substanzen bestehen, von der Regel abweichende Schmelzpunkte zeigen, und ist einmal deren Existenz nachgewiesen, so ist auch sicher die schon citierte Bemerkung Groth's richtig, daß die für Gemische geltenden Schmelzpunktgesetze Roozeboom's für alle festen Lösungen gelten, nicht nur für die isomorphen Mischungen. Damit fällt aber die heute so beliebte Methode, ohne Kenntnis oder Rücksicht auf die krystallographischen Verhältnisse aus der Schmelzpunktcurve auf die Isomorphie zu schließen, weg.

Bei einer Serie, die Küster (50) beobachtet hatte, zwei R-Pentenderivaten, gibt Küster nicht an, worauf seine Ansicht, daß dieselben isomorph sind, basiert, ob dieselben krystallographisch gemessen sind oder nicht. Gleichwohl sagt er: »Für die untersuchten beiden isomorphen R-Pentenderivate ist also die Tatsache bewiesen, daß ihre in allen möglichen Verhältnissen dargestellten Mischungen aus dem Schmelzflusse homogen erstarren, und daß der Schmelzpunkt jeder dieser Mischungen aus den Schmelzpunkten der Componenten nach der Mischungsregel unter Zugrundelegung der molekularen Verhältnisse berechenbar ist. Diese Eigenschaft wird zweifellos den Mischungen aller vollkommen isomorphen Verbindungen zukommen.«

Bodländer (6, S. 59) rechnet jene Mischungen, welche seiner Definition des Isomorphismus nicht entsprechen, zu den Adsorptionen. Für Isomorphie stellt er die Bedingung: »Es müssen zwei Verbindungen einen oder mehrere Bestandteile gemeinsam haben, und ihre unterscheidenden Bestandteile müssen sehr ähnlich sein, damit Isomorphie stattfindet. Die Isomorphie ist um so vollständiger, auch bei größerer Verschiedenheit der unterscheidenden Bestandteile, je größer das Gewicht der gemeinsamen Bestandteile im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Moleküls ist. Diese Regeln führen dazu, solche scheinbar homogenen festen Mischungen, deren Componenten keine Analogie der Zusammensetzung zeigen, oder im reinen Zustand sich in den Eigenschaften sehr erheblich unterscheiden, nicht zu den isomorphen Mischungen zu rechnen, sondern zu der Klasse der Adsorptionen oder der Mischungen vom Typus der Zeolithe.« (Von Krystallform kommt in dieser Definition nichts vor!) S. 84 ff. führt er dann als Beispiel nicht isomorpher Mischungen ene von Benzol mit Jod, Thiophen usw. an: »Diese festen homogenen Gemische sind wahrscheinlich nicht als isomorphe Mischungen aufzufassen. Es spricht hiergegen in den meisten Fällen das Fehlen einer genügenden Analogie der Constitution, vor allem aber das normale Verhalten dieser

Mischungen in bezug auf Dampfdruckerniedrigungen und Verteilungsverhältnis. Echte isomorphe Mischungen zeigen große Abweichungen von dem aus der Theorie der festen Lösungen zu erwartenden Verhalten.«

Erst S. 89 kommt die Form zum Worte: »Eine solche Adsorption würde sich von einer isomorphen Mischung dadurch unterscheiden, daß der fremde Stoff weder chemisch noch krystaliographisch in irgend welchen Beziehungen zu dem aufzunehmenden Stoffe steht«. »Wenn auch ohne jede nähere chemische Beziehung zwei Stoffe zu krystallisierten Adsorptionen zusammentreten können, so wird doch die durch chemische Ähnlichkeit bedingte Ähnlichkeit der Form in manchen Fällen statt zur Bildung isomorpher Mischungen zu der loseren Form der Bindung in Adsorptionen führen.«

S. 92: »Die Mischungen vollkommen isomorpher Stoffe zeigen Schmelzpunkte, die sich aus der Theorie der festen Lösungen nicht erklären lassen«. S. 95: »Isomorphe Mischungen dürfen nicht als feste Lösungen betrachtet werden«. Dies stimmt nicht ganz mit der von van t'Hoff aufgestellten Theorie, wonach ja eben die Tatsache der festen Mischung, ohne Rücksicht auf Isomorphie, die Abweichung bedingt.

Aus den Ausführungen Bodländer's über Differenzen in der Löslichkeit der Mischung und der reinen Substanz (erstere ist löslicher), sowie über das Auftreten complexer Moleküle in concentrierten Lösungen isomorpher Mischungen würde sich die früher von Fock aufgestellte Theorie, daß sich in den Lösungen schon größere Molekülcomplexe bilden, bestätigen; gerade dieser Forscher tritt ihr aber nun entgegen und nimmt Gleichheit zwischen chemischem und Krystallmolekül an. Siehe darüber später.

Ostwald (78) sagt: »Ein außerordentlich empfindliches Hilfsmittel zur Erkennung des Isomorphismus ist in den Auflösungserscheinungen gleichfalls gegeben. Und zwar ist man hier ganz sicher gegen Täuschungen durch Winkelähnlichkeit geschützt.«

Es ist aber noch zu beweisen, daß wirklich nur isomorphe Körper Impfwirkung haben können; sicher ist diese Eigenschaft nicht wesentlich mit der Structurähnlichkeit verknüpft, sondern nur theoretisch aus der Mischbarkeit abgeleitet.

Die Untersuchungen über die Dampfdrucke isomorpher Mischkrystalle (natürlich solcher, welche Krystallwasser enthalten, wie die Alaune, die Sulfate der zweiwertigen Metalle der Mg-Gruppe u. a.) führte Hollemann (37, 38) zu dem Resultat, daß in solchen Reihen, welche bis jetzt allgemein als isomorph anerkannt wurden, Maxima und Knickpunkte in den Dampfdruckcurven in der Nähe bestimmter Molekularverhältnisse auftreten, was auf eine Doppelsalzbildung hindeutet. Eine solche soll aber nun nach Retgers mit wahrer isomorpher Mischung unvereinbar sein, sie darf

hüchstens bei lückenhafter Mischungsreihe isodimorpher Substanzen auftreten. Barchet (2) war ihm zwar entgegengetreten, doch verteidigte Hollemann in der zweitangeführten Arbeit die Richtigkeit seiner Untersuchungen. Ob derartige Knickpunkte und Maxima in der Dampfdruckcurve absolut sichere Kennzeichen für die Existenz von Doppelsalzen sind, muß Verf. den berufenen physikalischen Chemikern zur Entscheidung überlassen, die Untersuchungen Hollemanns lehren jedenfalls, daß es physikalische Eigenschaften, namentlich solche, wo zwei verschiedene Phasen dabei in Betracht kommen, gibt, für welche die Forderung Retgers', daß sie continuierliche Funktionen (und zwar mitsamt den Differenzialquotienten) der Zusammensetzung sein sollen, nicht gilt.

Die von Nernst über Isomorphie und isomorphe Mischungen, soweit es für die Definition des Isomorphismus von Wichtigkeit ist, geäußerten Ansichten haben wir früher schon erörtert, hier sei nur erwähnt, daß Nernst, wie Retgers, Tschermak, Wulff usw. annimmt, daß eine Contraction oder Dilatation der Molekulargitter bei isomorpher Mischung nicht eintrete, was, wie schon früher erwähnt, Goßner als Resultat seiner Arbeit anführt.

Auch G. Wulff (115) setzt voraus, daß das Volum der Mischung der Summe der Volumina der sich mischenden Componenten gleich ist. Da die Plagioklase den Gesetzen, welche aus der Additivität des Volumens folgt, nicht genau gehorchen, sondern die berechneten Werte von den beobachteten um einen, die Beobachtungsfehler nicht unbeträchtlich übersteigenden Wert abweichen, sieht sie Wulff nicht als isomorphe Mischungen an. Dem ist wohl entgegenzuhalten, daß Wulff erstens die Möglichkeit einer Volumänderung ausschließt, derart, daß er aus dem specifischen Gewicht direct die Zusammensetzung berechnet, zweitens die Möglichkeit optischer Anomalien, die einerseits wohl eine Folge der gegenseitigen Compensation, andererseits aber auch durch äußere Umstände verursacht sein können, nicht in Betracht zieht. Nach der Etymologie des Wortes Isomorphie und den vorhandenen Beobachtungen erscheint es dem Verf. berechtigter, zu sagen, daß Nichtübereinstimmung mit den theoretisch abgeleiteten Gesetzen bei den Feldspäten eher eine Wahrscheinlichkeit dafür bedingt, daß bei der Ableitung der Gesetze gewisse Umstände nicht berücksichtigt wurden, als daß wir die Isomorphie der Feldspäte ableugnen dürfen.

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, beobachtete Goßner (24), daß die Salze  $CuSiF_6$ .  $6H_2O$  einerseits und die entsprechenden Co- und Zn-Salze andererseits keine lückenlose Reihe bilden, daß ferner das specifische Gewicht der Co-reicheren Mischungen vor der Lücke wesentlich von dem nach der Retgers'schen Regel berechneten im selben Sinne abweichen. Ähnlich

verhalten sich auch die Fluostannate von Zn, Ni und Cu zu den entsprechenden Fluosilicaten. Die Substanzen, um die es sich handelt, sind krystallographisch von Marignac untersucht worden, die Winkelabweichungen sind dabei keine großen, bei den Fluosilicaten von Cu und Co differiert der Rhomboëderwinkel nur um 30'. Es ergab sich aber bei diesen Untersuchungen, daß solche Abweichungen von der linearen Function des specifischen Gewichtes dann eintraten, wenn das Molekularvolumen etwas stärker verschieden war (141,3 beim Kupfersalz, 148,3 beim Co-Salz). Gleichzeitig traten auch optische Anomalien auf. Nach Retgers hätte in diesem Falle Isodimorphie angenommen werden müssen. Da aber beide Endglieder nicht nur chemische Analogie zeigen, sondern auch eine solche Formähnlichkeit besitzen, wie sie isomorphen Körpern zukommt, so nimmt Goßner lieber eine Veränderung im Molekular-, bezw. Atomvolumen an; er betont außerdem, daß auch für die von Retgers gewählten Beispiele die Berechnung unter dieser Annahme durchführbar sei; bei kleinem Unterschiede im Molekularvolumen wird nämlich in beiden Fällen das Resultat dasselbe sein. Goßner präcisiert seine Ansicht in folgenden Sätzen: »4) Zwei Körper mit directer Isomorphie ihrer Krystalle sind befähigt, eine einheitliche Reihe isomorpher Mischkrystalle zu bilden. Diese Reihe ist jedoch nicht notwendig continuierlich; es kann in ihrer Mitte ein großer Teil der Mischkrystalle fehlen. Das Fehlen oder Auftreten einer solchen Lücke in der Mischungsreihe steht unter sonst gleichbleibenden Bedingungen in Zusammenhang mit der Größe und Form jener kleinsten Raumteile, welche den Bereich eines Moleküls innerhalb des Krystalls ausmachen. Die Größe der Lücke oder der Grad der Mischbarkeit ist abhängig von der Temperatur, nachdem ihre Ursache, die Unterschiede im Molekularvolumen, ebenfalls mit der Temperatur sich ändert.« (S. 502.)

2) »In isomorphen Mischkrystallen treten die beiden Componenten nicht mit ihrem Molekularvolumen in reinem Zustande auf, es findet vielmehr bis zu einem gewissen Grade eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Bestandteile statt.« (S. 504.)

Ein Einwand läßt sich allerdings gegen die Behauptung Goßner's vorbringen: Warum bildeten die beiden getrennten Krystallisationen aus derselben Lösung keinerlei parallele Verwachsung? Gewisse Farbentöne bei den Co-Cu-Mischungen würden wohl darauf hindeuten, doch gibt Goßner an, daß er bei der Trennung keine Splitter von intermediärem Gewichte erhielt, wie dies bei Vorhandensein paralleler Verwachsung zu erwarten wäre. Man müßte nur annehmen, daß beide Arten von Mischkrystallen sich gleichzeitig und nach Art ganz fremder Substanzen abschieden, da ihnen die Möglichkeit der gemischten Krystallisation fehlte.

.Die Annahme Goßner's, daß eine Änderung des Molekularvolumens, mit anderen Worten: der Verteilung der Masse in den kleinsten, den Aufbau des Krystalles charakterisierenden Einheiten, stattfinde, ist nur bei Annahme einer nicht continuierlichen Raumerfüllung möglich, wie dies Goßner selbst in seinem erstangeführten Satze andeutet, da er vom Bereich des Moleküls, nicht von seiner Größe spricht.

Daß übrigens die Eigenschaften isomorpher Mischungen nicht rein additiv sind, betont auch Wallerant (443), bei optischen Eigenschaften auch Becke (Min.-petr. Mitt. 4906, 25, 37).

Tammann (105) findet, daß sich eine große Zahl von Elementen mischen können, und zwar oft gerade solche aus weit voneinander liegenden Gruppen des Mendelejeff'schen Systems, während oft andererseits sich solche aus derselben Gruppe nur innerhalb eines sehr engen Bereiches mischen. Die Mischbarkeit ist aber stark abhängig von der Temperatur.

Johnsen (39) äußert sich über die anomalen Mischkrystalle S. 123: » Was nun die anomalen Mischkrystalle betrifft, so wird eine Hauptbedingung für ihr Zustandekommen wohl eine Analogie der Krystallstructur der Componenten sein. Zwei reguläre Körper mit verschiedenen Raumgittern werden sich nicht mischen können, wohl aber ist dies denkbar von einem regulären Körper mit Würfelgitter und einem rhombischen mit einem Rectangulärgitter von würfelähnlichen Maschen. Im übrigen wird der Aufbau anomaler Mischkrystalle wohl unaufgeklärt bleiben usw.«

Betreffs solcher »fester Lösungen«, die nach Bodländer als Adsorptionen aufzufassen sind, sagt von den einen, den zeolithartigen Verbindungen, Johnsen (S. 123): »Von isomorphen Mischkrystallen unterscheiden sich die Zeolithsubstanzen dadurch, daß die Molekeln des in ihnen verteilten Stoffes sich offenbar zwischen diejenigen des Lösungsmittels lagern, anstatt sie zu substituieren.«

Was die gefärbten Krystalle Sénarmont's, Gaubert's und anderer anbelangt, so folgert Johnsen (S. 437) aus der Beobachtung, daß sich solche nur aus Lösungen bilden, die an beiden Substanzen gesättigt sind, »daß diese nach der Phasenregel nur regelmäßige Verwachsungen, nicht aber physikalische Gemische sein können«. Wie schon früher betont, könnte es sich aber bei vielen solchen festen Lösungen, mitunter auch bei isomorphen Mischungen, um labile Gleichgewichte handeln, welche nach der Phasenregel nicht behandelt werden dürfen. Darauf hätte ihn die Erscheinung aufmerksam machen können, die er vorher (S. 424) selbst beschreibt: »Die Mikroperthitstructur und ähnliche Erscheinungen könnten es nahe legen, alle möglichen Übergänge von makroskopischen Verwachsungen bis zu isomorphen Mischungen anzunehmen, zumal die mögliche Innigkeit einer Verwachsung proportional der chemischen und physikalischen Ähnlichkeit der betreffenden Substanzen zu sein scheint, und zumal in vielen

Schichtkrystallen doch fraglose Übergänge von Verwachsung und Mischung vorliegen.«

Für Mikroperthitstructur wird wohl heute vielfach angenommen, daß diese mindestens zum Teil secundärer Natur ist und auf einem Zerfall einer isomorphen Mischung von Kali- und Natronkalkfeldspat beruht. Was die oben angeführte Erklärung der anomalen Mischkrystalle anbetrifft, so ist sie allerdings nicht unwahrscheinlich, wie dies Verf. oben auch zugibt, damit ist aber indirect auch zugegeben, daß die verschiedene Symmetrie kein absolutes Hindernis für die Isomorphie ist, und wenn wir die Isomorphie so definieren, daß die Symmetrie genau dieselbe sein muß, so ziehen wir eine willkürliche Grenze. Im Falle des Eisensalmiaks würde dann wohl das einfache Salz mit einem Doppelsalz sich mischen, während Johnsen angibt, daß regelmäßige Verwachsungen von Doppelsalz und Mischkrystallen bei anderen Substanzen, welche Doppelsalze und Mischkrystalle bilden, nicht vorkommen. Es könnte also hier nur das Doppelsalz selbst mit Salmiak sich annähernd isomorph verhalten.

Bruni's (13) Ansichten über isomorphe Mischungen wurden schon früher erwähnt. Es sei hier aber doch wiederholt, daß auch Bruni die Möglichkeit von festen Lösungen krystallographisch nicht vergleichbarer Körper zugibt, andererseits die Nichtmischbarkeit krystallographisch sehr nahe übereinstimmender Körper. Auch Bruni betont, daß die Mischbarkeit eine (continuierliche) Function der Temperatur sei. Mithin kann also eine Lücke in der Mischungsreihe, welche sich bei höherer Temperatur schließen kann, kein Merkmal dafür sein, daß die beiden mischbaren Körper nicht isomorph sind, da sonst dieser Begriff selbst eine Function der Temperatur wäre. Wie schon früher angedeutet, kann sich Verf. der Ansicht Bruni's nicht anschließen, daß die thermische Methode der Erkennung des Isomorphismus der krystallographischen vorzuziehen sei. Wie auch Groth betont, müssen die von Roozeboom aufgestellten Schemata nicht auf isomorphe Substanzen beschränkt sein, mithin ist auf jeden Fall die durch die thermische Methode wahrscheinlich gemachte Isomorphie zweier Sustanzen durch krystallographische Untersuchung zu bestätigen, bevor ein entscheidendes Urteil über dieselbe gefällt wird. Umgekehrt wird die krystallographische Übereinstimmung dann der thermischen Bestätigung bedürfen, wenn die Substanz eine genaue Untersuchung auf Formenentwicklung usw. nicht zuläßt und auch die Spaltbarkeit keine genügenden Anhaltspunkte gibt. Die Isodimorphie, die angeblich durch die krystallographische Methode nicht aufgedeckt wird, sollte, wie im folgenden Capitel erörtert werden wird, entweder auf krystallographischem oder optischem Wege bestätigt werden und nicht auf Grund der Schmelzdiagramme allein erschlossen werden.

Marc (62, Cap. VII) leitet die Schmelzerscheinungen isomorpher Mischungen, ihre Mischungsreihen usw. aus der Annahme allgemeinen Polymorphismus ab, indem er von dem Phasenwechsel bei der Umwandlung der beiden Modificationen ausgeht. Er gibt übrigens auch die Möglichkeit einer lückenhaften Mischungsreihe direct isomorpher Substanzen zu, ebenso die Bildung fester Lösungen nicht isomorpher Körper. Den Monticellit erklärt er für eine isomorphe Mischung, nicht für ein Doppelsalz. Auffallend ist eine Behauptung Marc's (S. 87) über die Anzahl der möglichen polymorphen Modificationen: Es könnte nach unserer Annahme jeder Stoff in allen 32 Klassen krystallisieren, und jede dieser Modificationen hätte ein bestimmtes Grenzgebiet«. Durch die Anzahl der Krystallklassen ist denn doch die der polymorphen Modificationen nicht beschränkt! Oder sind vielleicht Anatas und Rutil nicht polymorph, bezw. müssen sie in andere Krystallklassen gehören? Groth (27, I. Bd. der chem. Krystallographie, S. 80) nimmt keine Verschiedenheit an!

Bei den bisherigen Discussionen ist uns wiederholt der Ausdruck »Isodimorphie« begegnet, er spielte eine große Rolle bei der Deutung der Nichtcontinuität mancher Eigenschaften der Mischungsreihen. Die Bedeutung des Wortes charakterisiert Zirkel (75) so, daß er von beiden Substanzen dimorphe Modificationen als bekannt voraussetzt, die wechselweise untereinander isomorph sind. Die Beobachtung der Isodimorphie ist fast ebenso alt, wie die der Isomorphie, und rührt ebenfalls von Mitscherlich her. Er beobachtete nämlich, daß Mg-Sulfat in Mischungen in der monoklinen Form des Fe-Sulfates auftrete, umgekehrt Eisensulfat in Mischungen mit der rhombischen Form.

Anfangs brachte er diese Erscheinung mit dem Wassergehalte in Zusammenhang, da er dem Eisensulfat einen zwischen dem des Cu- und des Zn-Salzes stehenden zudachte. Dies war einer der Beweise, die er für die Einflußnahme der Atomanzahl auf die Isomorphie anführte. Wie bei diesem Beispiel, so gilt es von der Mehrzahl der bekannten, daß die Isodimorphie in ihrer idealsten Form, nämlich der gleichzeitigen Existenz zweier korrelater polymorpher Modificationen der beiden Endglieder, nicht vorliegt. Es gelingt wohl, eine solche Modification des einen, oder beider Endglieder eventuell zu erhalten, aber diese ist nicht stabil. Wir haben daher sehr häufig die Erscheinung, daß bei der Beobachtungstemperatur von dem einen Endgliede nur die eine, vom anderen nur die andere Modification bekannt ist, an jede schließt sich dann eine längere oder kürzere Reihe von Mischkrystallen an.

Ein solcher Fall scheint z. B. bei  $BeSO_4$  und  $BeSeO_4$  (jedes mit  $4H_2O$ ) nach den Beobachtungen Topsøes (Sitzber. d. Academie d. Wiss. Wien,

1878, **66**, 6. Juni) vorzuliegen. Die Pyramidenwinkel weisen zwar eine gewisse Ähnlichkeit auf, der Unterschied übersteigt aber immerhin 3°.

Es ist daher kein Wunder, als später, nachdem man bei der Isomorphie das Hauptgewicht auf die Mischbarkeit legte, auch der Begriff des Isopolymorphismus sich verwischte.

Analog mit Kopp (46, S. 904) äußert sich Arzruni (4, S. 494): »Gehören zwei Elemente derselben isomorphen Reihe oder zwei analoge Verbindungen dem nämlichen Typus an und sind trotzdem und wider Erwarten einander nicht isomorph, so bilden sie Mischkrystalle von zwei oder mehreren Gestalten. Solche Körper liefern Mischungen nicht nach allen Verhältnissen, sondern nur in beschränktem Maße, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß in vielen Fällen, bei welchen in der Mischungsreihe eine Lücke, nicht aber unmittelbar ein Isodimorphismus nachgewiesen worden ist, diese letztere Eigenschaft dennoch versteckt besteht.«

Für die Annahme des Isodimorphismus werden hier also zwei Indicien verwendet: 1) Die Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung. 2) Die Mischbarkeit trotz Verschiedenheit der Form der Endglieder. Arzruni's Vorhersage hat sich zwar in vielen Fällen bewährt; und namentlich bei chemisch ganz analog gebauten Substanzen, wie dem Sulfate und dem Selenate des Berylliums, dürfte diese Erscheinung wirklich fast mit Sicherheit auf Isodimorphie hinweisen; logisch wird aber hier von einzelnen Fällen auf das Allgemeine geschlossen.

Nachdem Retgers (83) die Additivität des specifischen Gewichtes für isomorphe Mischungen als wesentliches Merkmal verlangte, mußte er natürlich dort, wo Mischbarkeit in beschränktem Maße auftrat, aber die beiden Geraden nicht eine in der Fortsetzung der anderen lagen, eine andere Modification, mit anderer Dichte, annehmen, also Isopolymorphie. Die verschiedene Krystallform war also jetzt aus den Merkmalen ausgeschaltet, und man schien zu diesem Vorgange berechtigt, weil polymorphe Modificationen wirklich oft gewisse Winkelähnlichkeiten aufweisen.

Brauns (8) hält sich wohl an die eigentliche Bedeutung des Wortes Isodimorphie; für jene Fälle, die sich nur durch Beimischung einer Substanz, die im reinen Zustand eine andere Krystallform aufweist¹), kennzeichnen, oder bei denen eine Abweichung von den Regeln isomorpher Mischungen vorliegt, gebraucht er die Bezeichnung: Kryptoisodimorphie, die er von der eigentlichen trennt.

Jedenfalls ist bei der Isodimorphie dadurch, daß die Labilität mindestens zweier Modificationen in Betracht kommt, noch viel mehr, wie bei der Isomorphie selbst, ein verschiedenes Verhalten der einzelnen Gruppen zu

<sup>4)</sup> z. B. PbCO<sub>3</sub> in Plumbocalcit.

bemerken, wodurch man Grade des Isodimorphismus unterscheiden kann. Die Behauptung Retgers jedoch, daß Lücken in der Mischungsreihe, welche mit einer Discontinuität der physikalischen Eigenschaften der Mischungen so verbunden sind, daß die beiden Curven- oder Geradenstücke nicht die gegenseitige Fortsetzung bilden, Isodimorphie beweisen, führte dazu, die Isodimorphie selbst als einen Grad des Isomorphismus zu bezeichnen. Wir finden z. B. eine solche Klasse bei Doelter [16, S. 84]; doch ist, wie im nächsten Capitel erwähnt werden soll, bei dieser der eigentliche Charakter der Isodimorphie nicht scharf ausgesprochen. Doelter nimmt hingegen mit Recht eine Klasse isodimorpher Körper mit vollständiger Mischungsreihe an, die wohl selten sein dürfte, sicher aber nicht ganz auszuschließen ist.

Auch Groth [27, S. 62] legt sehr großen Wert auf die Mischungslücke bei der Vermutung auf Isodimorphie: »Es ist daher aus der Tatsache, daß zwei Körper nur die beiden äußersten Teile einer Mischungsreihe liefern, mit Sicherheit auf Isodimorphie zu schließen. « Hier wäre wohl Wahrscheinlichkeit statt Sicherheit richtiger.

Eine gänzliche Verkennung des Begriffes Isodimorphie finden wir aber bei R. Freis 21, S. 19, welcher sagt: >Beschränkte Mischbarkeit mit einer mehr oder weniger großen Lücke in der Mischungsreihe. Ist die chemische und krystallographische! Analogie der beiden Körper eine große, so können wir aus dieser Lücke meist auf Isodimorphismus der beiden Substanzen schließen. Also die Ähnlichkeit der Form bedingt den Isodimorphismus! Ebenso gefehlt hält Verf. die Definition Wallerants 114b, welcher die gleichzeitige Geltung von chemischer Analogie und von Mischbarkeit ohne Ähnlichkeit der Krystallform als Isodimorphie ansieht.

Eine Frage, die noch wenig behandelt wurde, ist die, ob die Modificationen zweier Substanzen paarweise isomorph sein müssen, ob nicht z.B. von einer Reihe isomorpher Substanzen andere Modificationen existieren können, die untereinander nicht isomorph sind. Wo man ähnliche Verhältnisse findet, da hilft man sich dabei mitunter mit der Annahme einer Trimorphie oder einer noch vielfältigeren Polymorphie. Diese Frage überschreitet aber den Rahmen des Themas, das in dieser Discussion behandelt werden soll.

Bei den Definitionen, die verschiedene, namentlich neuere Autoren von der Isomorphie gaben, fanden wir wiederholt die Bemerkung, daß man von einer genauen Definition des Isomorphismus absehen müsse; vielmehr solle man verschiedene Grade des Isomorphismus unterscheiden. Verf. hat schon mehrere Male darauf hingewiesen, daß eine graduelle Verschiedenheit des Isomorphismus notwendigerweise daraus folgt, daß die Merkmale des Isomorphismus eben graduelle Verschiedenheiten zeigen, daß man aber für

die Graduierung doch den Begriff Isomorphismus einigermaßen vorher präcisieren muß. Wir finden nun mehrere Versuche, eine derartige Einteilung der isomorphen Körper, oder richtiger, der Körper nach dem Grade ihres Isomorphismus vorzunehmen. Je nach den Merkmalen, die man für den Isomorphismus als entscheidend annimmt, muß natürlich auch die Einteilung verschieden ausfallen.

Eine Einteilung, die auf dem Vergleiche der Molekularvolumina isomorpher Substanzen beruht, finden wir bei Schrauf (94, 2, 41): >1. Die specifischen Volumina isomorpher Verbindungen bilden eine arithmetische Reihe, mit welcher entweder gleich oder entgegengesetzt die Reihe der krystallographischen Dimensionen und Winkel verläuft.« (Diese Eigenschaft vieler isomorpher Substanzen hatte Kopp schon betont, Schrauf citiert ihn hier).

- →2. Während die Differenzen der Winkel und specifischen Volumina von Stoff zu Stoff auch entgegengesetzte Vorzeichen haben können, bilden hingegen die Krystallvolumina und Atomvolumina gleichmäßig zu- oder abnehmende, parallel laufende Reihen für krystallographisch und chemisch isomorphe Verbindungen.«
- →3. Für bloß krystallographisch isomorphe Körper ohne chemische Verwandtschaft sind sowohl die Atom- und Krystallvolumina nahe gleich, jedoch die gesetzmäßige Identität der Vorzeichen der Differenzen scheint zu fehlen.«

Wir haben schon früher gesehen, wie Tutton zu einem ganz ähnlichen Resultat kam; er unterschied danach mit Linck eutropische und einfach isomorphe Körper. Die Fälle 4 und 2 bei Schrauf sind ident, da die Abteilung daher rührt, daß Schrauf nur einige Sätze über das Atomvolumen isomorpher Substanzen aussprechen wollte.

Arzruni (1) nimmt nur eine Zweiteilung vor: Chemisch und krystallographisch ähnliche Substanzen nennt er isomorph, was nicht in diese Definition paßt, ist morphotrop. S. 283 äußert er sich darüber: »Leider muß vorläufig alles, was zu der wohl charakterisierten Isomorphie nicht paßt, und möge es das heterogenste Zeug sein, aus Ermangelung genügend scharfer Charakterisierung in eine gemeinsame Rumpelkammer unter die Rubrik »Morphotropie« untergebracht werden, bis es gelingt, darin zu sortieren (und Ordnung zu schaffen.« Wie wir später sehen werden, mißdeutet hier Arzruni einen vom ursprünglichen Verfasser sehr klar gefaßten Begriff vollständig. Wenn Arzruni danach die Feldspäte aus der Reihe der isomorphen Substanzen ausscheidet und zu den morphotropen stellt, so geschieht dies auf Grund einer Eigenschaft, die das gerade Gegenteil von dem ist, was Groth morphotrop nannte. Verf. hält es überhaupt nicht für gut, einen fremden Begriff, der mit der Isomorphie nicht in

gegensätzlichem Verhältnis steht, in die Einteilung hineinzuziehen und ihn dann umzudeuten, his er in die Zwangsjacke der Einteilung paßt. Wir werden später sehen, daß in einer großen Mehrzahl der Fälle, und gerade in jenen, wo eine chemische Analogie in der Formel erkennbar ist, Isomorphie nur ein specieller Fall der Morphotropie ist, daß aber dort, wo Körper von stark verschiedener chemischer Formel ähnliche Krystallform zeigen, sich sogar in continuierlich wechselnden Verhältnissen mischen können, Morphotropie nicht oder unsicher nachgewiesen werden kann.

Retgers gibt in seinen zahlreichen Arbeiten anscheinend keine Einteilung isomorpher Körper, er unterscheidet nur isogone, isomorphe und morphotrope Körper und anomale Mischkrystalle. Die Feldspäte rechnet er zu den isomorphen Substanzen, er wendet sich, wie viele andere, gegen den oben angeführten Vorgang Arzruni's.

Eine Einteilung der Körper nach den Erscheinungen, die mit Isomorphie zum Teil zusammenhängen, gibt O. Lehmann (55): »Nach dem Grade der Ähnlichkeit der chemischen Constitution der in Betracht kommenden Körper assen sich diese Beobachtungen etwa in folgender Weise gruppieren:

- I. Isomorphe (d. h. morphotrop nahe verwandte) Körper. Es bilden sich Mischkrystalle entweder in allen Mischungsverhältnissen oder wenigstens bis zu gewissen Grenzen. Schichtkrystalle entstehen im allgemeinen nicht von selbst aus gemengten Lösungen, sondern nur beim Einbringen eines Krystalles der einen Substanz in die Lösung der anderen.
- II. Morphotrop (entfernt) verwandte Körper. Wenn als solche die im folgenden zu beschreibenden Fälle betrachtet werden dürfen, und wenn es gestattet wird, aus den wenigen Beobachtungen eine Regel zu formulieren, so kann man sagen: Es bilden sich in diesem Falle aus gemischten Lösungen sowohl Mischkrystalle, wie Schichtkrystalle, aber erstere nicht in allen Verhältnissen.
- III. Einfache Salze und Doppelsalze. Hierher gehören wahrscheinlich die Krystalle aus den gemischten Lösungen von Salmiak und Eisenchlorid. . . . Die Ähnlichkeit kann man sich dadurch bedingt denken, daß die physikalischen Moleküle des Doppelsalzes aus den Molekülen des einfachen Salzes in der Weise entstehen, daß einzelne der das physikalische Molekül zusammensetzenden chemischen Moleküle durch solche des zweiten Salzes ersetzt werden, daß also, wenn der Ausdruck gestattet ist, die Doppelsalze den einfachen Salzen nicht chemisch, sondern physikalisch morphotrop verwandt sind. Es bilden sich in diesem Falle Mischkrystalle in sehr beschränktem Verhältnis und Schichtkrystalle.

IV. Salze mit verschiedenem Wassergehalt. . . . Solche Salze stehen ebenfalls wie die vorigen im Verhältnis physikalischer Morphotropie, doch

nicht in allen Fällen im strengen Sinne. Beobachtet sind nur Schichtkrystalle.

V. Physikalisch isomere Modificationen desselben Körpers. (Die Erklärung hat mit Isomorphie nichts zu tun, Anm. d. Verf.) Beobachtet sind nur Schichtkrystalle und orientierte Stellung bei der Umwandlung.

VI. Chemisch verschiedene Körper, die in gewisser Beziehung stehen. Es bilden sich nur Schichtkrystalle und die Bildung solcher gelingt im allgemeinen nur unter besonders günstigen Verhältnissen.

VII. Chemisch völlig verschiedene Körper. Es handelt sich hier ebenfalls nur um Schichtkrystalle.

Hierzu ist vor allem zu bemerken, daß Morphotropie in einen Zusammenhang mit der Mischbarkeit gebracht wird. Dies dürfte nicht berechtigt sein. Es ist ganz gut möglich, und auch tatsächlich beobachtet, daß morphotrop nahe verwandte Körper, wenn wir die Definition Groth's beibehalten, keine Mischkrystalle liefern, wie wir aber an der Feldspatgruppe schen, sind chemisch stark verschiedene Substanzen, also morphotrop entfernt verwandte, in allen Verhältnissen mischbar. Weiter wendet Lehmann das Wort Schichtkrystalle für alle regelmäßigen Verwachsungen verschiedener Mineralien und Substanzen an, wodurch leicht eine Verwirrung entstehen könnte. Verf. ist der Ansicht, daß als Schichtkrystalle nur solche bezeichnet werden können, welche aus parallelen Schichten verschiedener Substanz bestehen, mithin durch parallele Fortwachsung (parallel in allen Teilen) entstanden sind. Nach des Verf. Ansicht ist dies aber, wie auch schon Kopp betonte, eine Eigenschaft, die isomorphe Körper auszeichnet, da sie auf gleiche Krystallstructur hindeutet.

Nernst (76, S. 484) nimmt nach den Untersuchungen Retgers eine Einteilung der isomorphen Krystalle nach der Mischbarkeit vor: »4. Mischbarkeit in allen Verhältnissen; übrigens ein seltener Fall. Die physikalischen Eigenschaften (u. a. auch die Krystallform) gleichen sich in der Mischungsreihe stetig und allmählich aus und sind ausgesprochen additiv.

- 2. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle sind ausgesprochen additiv, d. h. aus denen der beiden reinen Substanzen zu berechnen.
- 3. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle sind zwar ebenfalls additiv, allein man muß bei der Berechnung der Eigenschaften der Mischungsreihe auf der einen Seite der Lücke dem auf der anderen Seite befindlichen Endgliede andere Eigenschaften zuschreiben, als ihm in Wirklichkeit zukommen, z. B. auch andere Krystallform. Bisweilen gibt es eine labile Form jenes Endgliedes, die im freien Zustande sich so verhält, als ob durch ihre Beimengung der Mischkrystall

enstanden wäre, deren Eigenschaften sich also durch Extrapolation über die Lücke finden lassen (sogenannte Isodi- oder Isopolymorphie).

- 4. Beschränkte Mischbarkeit mit Doppelsalzbildung, die bereits auf einen erheblicheren Contrast hindeutet: die Eigenschaften des Doppelsalzes sind mehr oder weniger anders, als sich aus denen seiner Endglieder berechnet.
- 5. Keine merkliche Mischbarkeit mit oder ohne Doppelsalzbildung.«
  Bezüglich 3. möchte Verf. auf das früher gesagte hinweisen und die Fälle, welche nach dem Wortsinne bei Isodimorphie (bezw. -Polymorphie) möglich sind, hervorheben.
- 1. a) Der sehr seltene und ideale Fall: die beiden Modificationen de beiden Substanzen sind paarweise isomorph und unter gleichen Umständen zu beobachten, oder b' mindestens ein isomorphes Paar ist unter denselben Umständen stabil, die labilen Modificationen sind untereinander isomorph 1).
- 2. Beide Substanzen sind in zwei paarweise isomorphen Modificationen bekannt, aber die stabile Modification der einen Substanz ist mit der labilen der anderen isomorph. Dies ist der gewöhnliche Fall, der noch dadurch variiert werden kann, daß die eine oder andere labile Modification unter noch unbekannten Umständen existenzfähig ist, d. h. vorderhand unbekannt ist. Dies sind die Fälle, wo Substanzen verschiedener Krystallform sich über einen ziemlich großen Bereich mischen, und bei denen aus der chemischen Analogie auf die Wahrscheinlichkeit einer Isodimorphie (nicht auf das sichere Vorhandensein) geschlossen werden kann. Diese sind dann leicht mit sogenannten anomalen Mischungen zu verwechseln. Besitzen aber beide stabile Modificationen ähnliche Krystallstructur, dann ist Isodimorphie unwahrscheinlich, und man müßte in Nernst's Einteilung, die ja älter als Goßner's Beobachtungen ist, eine Abteilung 2a einfügen, welche dem ersten Satze der 3. Abteilung Nernst's entspricht, wobei aber ungleiche Krystallform nicht erforderlich ist, sondern es müßte heißen, die beiden Endglieder zeigen in den Mischungen andere Eigenschaften, die durch gegenseitigen Ausgleich bedingt werden. Da nach des Verfs. Ansicht aber Isodimorphie kein Grad von Isomorphie ist, so kann diese neue Abteilung die Stelle von 3. einnehmen.

Brauns (8, S. 187) betont die graduelle Verschiedenheit der Mischbarkeit, welche aber nicht notwendig mit Isomorphie verbunden sein muß, und daß ein bestimmter Grad von Mischbarkeit als Grenze des Isomorphismus nicht angegeben werden kann. »Überhaupt scheint es, als ob die Fähigkeit, homogene Mischkrystalle zu bilden, eine Eigenschaft sei, die auch

<sup>1.</sup> Das letztere wird viel häufiger sein, als wir annehmen, da eben relativ wenige Substanzen auf Polymorphie untersucht sind, vergl. Goßner (diese Zeitschr. 1903, 38, 110).

sehr viele, gar nicht miteinander verwandte Verbindungen besitzen, und nur in dem Grade der Mischbarkeit treten größere Unterschiede hervor und den höchsten Grad der Mischbarkeit trifft man bei solchen Verbindungen an, die nach Form und chemischer Zusammensetzung nahe verwandt sind; bei anderen Verbindungen trifft man einen geringeren Grad von Mischbarkeit . . . und es fragt sich, bis zu welchem Grad geht die Mischbarkeit solcher Körper, die nach Form und Zusammensetzung als isomorph angesehen werden können und ist es möglich in dem Grade der Mischbarkeit eine Grenze zu errichten zwischen isomorphen und nicht isomorphen Verbindungen? Diese Frage ist zu verneinen, und zwar deshalb, weil die Isomorphie selbst in ihrem Grade verschieden ist.«

Die Zweiteilung in symmorphe und isomorphe Substanzen bei Muthmann wurde bereits erwähnt.

Eine detailliertere Einteilung der Körper nach dem Grade des Isomorphismus gibt Doelter (16, S. 84):

- »1) Vollkommene Analogie der Form und des chemischen Bestandes, vollkommene Mischbarkeit.
- 2) Vollkommene Analogie der Form, vollkommene Mischbarkeit, jedoch-geringere chemische Ähnlichkeit.
- 3) Vollkommene chemische und krystallographische Ähnlichkeit, geringe Mischbarkeit resp. Lücken in der Mischungsreihe.«

Diese drei bezeichnet Doelter als streng isomorph, an diese reihen sich die isodimorphen (4 und 5? Frage des Verf.) an.

- $_{\rm >\!4})$  Verschiedene Krystallklasse, große chemische Analogie, ununterbrochene Mischungsreihe.
- 5) Verschiedene Krystallklasse, chemische Analogie (mitunter Differenzen im Wassergehalt), Mischbarkeit, unterbrochene Mischungsreihe, manchmal Doppelsalzbildung.
- 6) Chemische Analogie, verschiedene Symmetrieklasse, jedoch Ähnlichkeit in Form, Winkeln und Spaltbarkeit. Keine Mischbarkeit. Solche Körper von geringerem Symmetriegrad kann man symmorphe nennen.
- 7) Geringere chemische Analogie, sowie geringere krystallographische und physikalische Ähnlichkeit, erstere oft nur in gewissen Zonen. Keine Mischbarkeit. Dies sind die eigentlichen morphotropen.
- 8) An diese reihen sich noch Körper an, welche nur sehr geringe chemische Ähnlichkeit haben, aber krystallographisch sehr verwandt sind und Mischbarkeit zeigen, es sind dies die Massenisomorphen.
  - 9) Schließlich wären noch die anomalen Mischkrystalle zu nennen.«

Mit dieser Einteilung möchte sich Verf. im großen und ganzen einverstanden erklären. Nur sei noch einmal hervorgehoben, daß der Begriff

Isodimorphie in seinem ganzen Umfange auch Körper umschließt, von denen mindestens je eine Modification den höchsten Grad des Isomorphismus zeigen kann. Doelter's Abteilung 4 und 5 kennzeichnen nur die zweite Gattung, wo ein stabiles mit einem labilen Gliede isomorph ist. Den Ausdruck symmorph gebraucht Doelter ähnlich wie Brauns, ganz verschieden von Muthmann, der den Ausdruck zuerst anwandte. Zugegeben, daß das Wort nicht sehr glücklich gewählt war, ist es doch nicht gut, es in einem ganz verschiedenen, beinahe diametral entgegengesetztem Sinne zu gebrauchen. Über Morphotropie siehe später.

Die massenisomorphen Körper könnten ebensogut unter 2 mit eingereiht werden, auch ist gerade bei vielen davon die chemische Ähnlichkeit ziemlich groß, es geht ihr so, wie der krystallographischen, sie ist durch die überwiegende Masse der gleichen Bestandteile bedingt.

Die Einteilung in symmorphe, isogone und isomorphe Körper von Bruni wurde bereits früher erwähnt, ebenso die in eutropische und morphotropische von Linck, in eutropische und isomorphe schlechthin nach Tutton, auch die in »Mineral group« und »Isomorphous group« nach Miers.

Eine Einteilung in eutropische, isomorphe, homöomorphe und morphotrope Körper wurde dem Verf. von Herrn Geheimrat Linck mündlich mitgeteilt, leider ist dem Verf. unbekannt geblieben, ob und wo dieselbe publiciert ist.

Freis (21) teilt die Körper nach ihrer Mischbarkeit ein:

- 4) in solche mit ununterbrochener Mischungsreihe;
- 2) in solche mit beschränkter Mischbarkeit;
- 3) in solche mit beschränkter Mischbarkeit und Bildung eines Doppelsalzes;
  - 4) in solche mit mangelnder Mischbarkeit.

Die heute schon allgemein bekannte Einteilung von Roozeboom, nach den Typen der Erstarrungscurven, ist einseitig und hat eigentlich direct mit Isomorphismus wenig zu tun; wie auch Groth (s. o.) hervorhebt, gilt diese Einteilung ebensogut auch für nicht isomorphe Körper.

Ähnlich verhält es sich mit jener Marc's (62, S. 94), welche hauptsächlich das Verhältnis des Umwandlungspunktes der in Betracht kommenden Substanzen zur Lage der Beobachtungstemperatur, des Schmelzpunktes, bezw. eutektischen Punktes der Umwandlung berücksichtigt. Dieselbe sei aber doch, da sie vielleicht weniger allgemein bekannt sein dürfte, wiedergegeben:

- 1. Der Umwandlungspunkt beider Mischungscomponenten liegt unterhalb der Beobachtungstemperatur:
  - a) Die gemeinsame Form der Stoffe zeigt vollständige Mischbarkeit.
  - b) Die gemeinsame Form zeigt nur partielle Mischbarkeit.

- 2. Der Umwandlungspunkt der einen Componente liegt über, der der anderen unter der Beobachtungstemperatur.
  - a) Die gemeinsame Form zeigt vollständige Mischbarkeit;
- b) die gemeinsame Form zeigt nur partielle Mischbarkeit, und die Löslichkeit der zweiten in der ersten ist so gering, daß der Umwandlungspunkt der ersten nicht unter die Beobachtungstemperatur erniedrigt werden kann.
- c) Die gemeinsame Form zeigt partielle Mischbarkeit, die Löslichkeit der zweiten in der ersten ist aber so groß, daß deren Umwandlungspunkt unter die Beobachtungstemperatur erniedrigt wird.
- 3. Beide Umwandlungspunkte liegen über der Beobachtungstemperatur, der eutektische Umwandlungspunkt dagegen unter derselben.
  - a) Es besteht vollständige Mischbarkeit der gemeinsamen Form.
- b) Es besteht partielle Mischbarkeit der gemeinsamen Form, und nur der Umwandlungspunkt des einen Stoffes wird unter die Beobachtungstemperatur herabgedrückt.
- c) Es besteht partielle Mischbarkeit, aber beide Umwandlungspunkte werden unter die Beobachtungstemperatur herabgedrückt.

Bei dieser Einteilung wird aber wenigstens darauf Rücksicht genommen, daß eine gemeinsame Form existieren soll, während bei den Typen Roozeboom's nur die Erstarrungscurve als maßgebend betrachtet wird.

In engem Zusammenhange mit der Definition der Isomorphie steht natürlich die theoretische Vorstellung von der Structur der Krystalle, namentlich der Mischkrystalle, und wir haben an verschiedenen Beispielen gesehen, wie die Definition dieser theoretischen Vorstellung angepaßt wurde, statt daß beide auf den nackten Beobachtungen beruhen würden. Wie schon eingangs erwähnt, machte sich Mitscherlich zuerst eine theoretische Vorstellung, die allerdings noch nicht auf etwas Ähnliches, wie ein Raumgitter, hinauslief, sondern er dachte sich zunächst, daß offenbar der Aufbau des Moleküls aus Atomen schon mit der Krystallform direct in Zusammenhang stehe; derart, daß nur Verbindungen mit gleicher Atomzahl isomorph sein können. Später nahm er auch an, daß die einander vertretenden Elemente eine gewisse Verwandtschaft zeigen müssen. Wir haben gesehen, daß darauf die heute noch fast allgemein angenommene Forderung beruht, daß isomorphe Substanzen eine gewisse Ähnlichkeit in der Zusammensetzung zeigen müssen. Dabei wurden dann entweder Substanzen von ganz ähnlichem Krystallbau für nicht isomorph erklärt, auch wenn sie weitgehende Mischbarkeit zeigten, oder es wurde mittelst Valenzen, Atomgruppen usw. eine chemische Ähnlichkeit construiert.

Rammelsberg (84) sieht bereits die Ursache der Isomorphie in dem ähnlichen Aufbau aus verschiedenen Molekülen: »Wir können sie daher nur als eine Folge gleicher oder analoger Anordnung der chemisch gleichartigen Atome, einfacher wie zusammengesetzter, in dem geometrischen Bau der Krystalle betrachten.«

Hermann (34, S. 313) nimmt bei Mischkrystallen eine Lagerung der fremden Moleküle in die Zwischenräume der Grundmoleküle an. »Es bleiben daher zwischen den Grundmolekülen Zwischenräume, in die sich auch andere Körper, die nicht wesentlich zur Mischung der Grundmoleküle gehören, ablagern können . . . Solche Körper können daher eine ganz andere Zusammensetzung, ja eine ganz andere Form als die Grundmoleküle haben, ohne daß dieses einen Einfluß auf die Form der Krystalle, die bloß durch die Grundmoleküle bedingt wird, ausübt.« Diese Vorstellung paßt eigentlich besser auf feste, krystallisierte Lösungen nicht isomorpher Substanzen, wie z. B. Eisensalmiak, gefärbte Krystalle usw., wie dies auch von Johnsen (s. o., S. 452) angenommen wird.

Petterson (79) sieht die Ursache isomorpher Mischung in einem innigen Zusammenkrystallisieren, also einer Art mechanischem Gemenge.

Sohncke (100, S. 205—206) nimmt an, daß isomorphe, mischbare Substanzen gleiche Structur besitzen müssen, d. h. gleiche Gruppierung nach einem der 65 verschiedenen Punktsysteme.

Eine wesentliche Verschiedenheit in der Auffassung isomorpher Mischungen wird ermöglicht, wenn man als das kleinste Bauelement des Krystalls nicht das chemische Molekül, sondern einen ganzen Complex solcher, die sogenannten physikalischen oder Krystallmoleküle annimmt. Während aber manche, wie O. Lehmann (53), Groth in seiner Festrede (26), Retgers (87a), Goldschmidt (23b), Wallerant (443, S. 222), die Mischung im Krystall durch Mischung der verschiedenen Molekülcomplexe, welche untereinander ähnlichen Bau besitzen, zustandegekommen sich denken, nimmt u. a. Fock in seiner chemischen Krystallographie (48, S. 70) die Ersetzung gewisser chemischer Moleküle im Complex, welcher das schon gebildete »Flüssigkeitsmolekül« bildet, durch Moleküle der »isomorphen« Substanz an.

S. 89 versucht Fock dann diese Vorstellung mit der Mischung der Partikel zu combinieren, indem er Complexe an dem Krystallaufbau teilnehmen läßt, in welchen eine verschiedene Anzahl chemischer Moleküle durch solche des isomorphen Körpers ersetzt ist. Er spricht dabei von »homogenen Mischkrystallen, mit stetig wechselnder chemischer Zusammensetzung ihrer einzelnen Teile«. Dabei drängt sich wohl dem Leser die Frage auf: Was nennt denn Fock homogen?

Die oben angenommene Erklärung (für welche wohl manche Beispiele

Fock's sprechen, die aber auch erklärt werden können, wenn atomistische Gleichartigkeit keine notwendige Bedingung der Isomorphie ist) setzt aber, um die anscheinend in allen möglichen Verhältnissen auftretende Mischbarkeit zu erklären, entweder eine sehr große Anzahl der zusammentretenden chemischen Moleküle voraus, oder man muß zu dem zweiten Auskunftsmittel Fock's mit verschieden zusammengesetzten Complexen greifen. Wenngleich diese Vorstellung nicht unmöglich ist, sobald wir überhaupt solche Complexe annehmen, so kommt sie doch schließlich auf dasselbe hinaus, als wenn wir die chemischen Moleküle direct als Bausteine des Krystalls annehmen und sich im Mischkrystall gegenseitig ersetzen lassen. Später versicht aber Fock das gerade Gegenteil (19), er kommt zu dem Resultate, daß »4) Die Krystallmoleküle der einfachen chemischen Körper im allgemeinen mit den normalen chemischen Molekülen identisch sind«. Daraus folgert Fock die Unzulänglichkeit der Bravais'schen Raumgittertheorie. »2) Daß die bisherige Annahme, daß die in der Lösung zerfallenen Doppelsalze und krystallwasserhaltigen Verbindungen im krystallisierten Zustande chemische Moleküle, d. h. besonders abgegrenzte Complexe bilden, nicht haltbar ist Die constante chemische Zusammensetzung ist auf eine regelmäßige Ineinanderstellung regelmäßiger Molekülhaufen zurückzuführen.«

Wenn Fock's Resultate richtig sind, dann ist sicher, daß die zur Untersuchung verwendeten Methoden stets die chemischen Moleküle betreffen. Die Bravais'sche Raumgittertheorie sollte aber doch nicht so glattweg als abgetan betrachtet werden. Faßt man z. B. einen Complex eines Sohnckeschen Gitters mit verschieden gestellten Molekülen zusammen, so läßt sich aus solchen Complexen wieder ein dem Bravais'schen analoges Gitter construieren. Die Krystallmoleküle sollten ja eigentlich auch nicht viel anderes sein, als etwa solche Hilfsbegriffe, wie in der Mathematik sehr zusammengesetzte Größen der Einfachheit halber mit einem Buchstaben bezeichnet werden. Eine ähnliche Vorstellung, welche die Einzelmoleküle, eventuell auch die Atome, als verschiedene, bei der krystallographischen Symmetrie zur Geltung kommende Teile eines Moleküls (Krystallmoleküls) auffaßt, finden wir bei E. Matter (Die Symmetrieeigenschaften der gerichteten Größen, II, 45. Jahresber. d. Gymn. Seitenstetten 1912; ref. Centr.-Bl. f. Min. 1912).

Johnsen (39) zeigt übrigens, daß die Begriffe des Krystallmoleküls je nach der Definition, ob wir es als Teil des Raumgitters oder als jenen kleinsten Teil, der noch dieselbe Symmetrie wie der ganze Krystall besitzt, auffassen, zu verschiedener Größe des Moleküls, wenigstens bei den höher symmetrischen Krystallklassen führen müssen. Jedenfalls ist sicher, daß die Erscheinungen der Spaltbarkeit dem Gesetz des Bravais'schen Raumgitters gehorchen, ebenso der Krystalltypus und eventuell seine Formenreihe;

die chemische Angreifbarkeit hingegen oder seine Löslichkeit, welche sich in der Gestalt der Ätzfiguren äußert, ist in Übereinstimmung mit den Structurklassen Sohncke's.

Bodländer (6) ist ebenfalls geneigt, größere Molekülcomplexe innerhalb welcher die gegenseitige Vertretung stattfindet, anzunehmen.

Pockels (80) geht für die mathematische Ableitung der optischen Eigenschaften von Mischkrystallen von folgenden Möglichkeiten aus:

- 1) Eine isomorphe Mischung ist vergleichbar einer Mischung verschiedener Flüssigkeiten oder einer Lösung, d. h. die einzelnen Moleküle der gemischten Substanzen vertreten sich gegenseitig beim Aufbau des Krystalls . . . oder an Stelle der Moleküle des dem Mischkrystall entsprechenden regelmäßigen Punktsystems befinden sich in regelloser Verteilung Moleküle der verschiedenen gemischten Substanzen;
  - 2) Die reinen Substanzen sind in dünnen Lamellen übereinandergelagert.

Diese letztere Annahme machte bekanntlich auch Mallard bei seiner Ableitung der optischen Eigenschaften von Mischkrystallen und bei der Erklärung der optischen Anomalien (59), während die erstere auch bei Retgers (87a) zu finden ist.

Eine Entscheidung darüber, welche Annahme wahrscheinlicher ist, hält Pockels noch nicht für spruchreif. Sommerfeldt faßt Mischkrystalle als physikalische Gemische auf (404, S. 434).

Wegscheider1) tritt für die ältere Ansicht Fock's ein: »Die Annahme zusammengesetzter Krystallmoleküle entspricht den Tatsachen besser als die Annahme einfacher Moleküle«. Wegscheider begründet diese Auffassung damit, daß die Verteilung der einen Substanz zwischen Mischkrystall und Lösung dieser Hypothese besser entsprechende Werte gibt; auch die Änderung des Umwandlungspunktes polymorpher Formen soll damit nicht im Widerspruch stehen. Wegscheider nimmt dabei, so wie Fock in seiner chemischen Krystallographie, an, daß sich complexe Moleküle beider isomorphen Substanzen so mischen, daß verschieden zusammengesetzte Moleküle, d. h. solche mit verschiedenem Verhältnis der beiden Componenten in einem Krystallmolekül, am Aufbau des Mischkrystalles teilnehmen. Wie schon oben erwähnt, ist ja diese Auffassung möglich, aber nicht allein in der Lage, den Aufbau isomorpher Mischkrystalle zu erklären. Inwieweit die Resultate der physikalischen Chemie über Verteilung, Umwandlungspunkte, Dampfdruck usw. die eine oder die andere Auffassung beweisen, scheint vorderhand noch nicht sicherzustehen, da zurzeit verschiedene Autoren mit denselben Resultaten entgegengesetzte Ansichten zu beweisen

<sup>1)</sup> Über die Größe der Krystallmoleküle, Boltzmann-Festschrift 1904, 367-372.

trachten. Über das Wesen der Isomorphie selbst scheinen dieselben uns derzeit noch keinen Aufschluß geben zu können.

Im Gegensatz zu seiner früheren Annahme (26) denkt sich Groth in seiner Einleitung zur chemischen Krystallographie, S. 9, die Krystalle aus ineinandergestellten Raumgittern von Atomen aufgebaut, sodaß die krystallisierten Substanzen auch im festen Zustande dissociiert wären. (Dadurch geht langsam der Begriff einer chemischen Verbindung eine ganz gründliche Wandlung ein!) In isomorphen Mischkrystallen sind dann Atome des einen durch solche des anderen »isomorphen Elementes« ersetzt. Diese Anschauung fußt eigentlich ganz auf der Gleichartigkeit der chemischen Formel isomorpher Substanzen, sie wird bereits schwierig bei solchen Verschiedenheiten, wie sie die Feldspatgruppe zeigt. Übrigens lassen sich, wie die oben angeführte Vorstellungsweise Matters zeigt, die Krystalle ganz gut als ineinandergestellte Atomgitter auffassen, wobei aber die verschiedenen Atome, die eine Gruppe zusammen bilden, chemisch untereinander gebunden sein können. Wir kommen damit wieder zu ähnlichen Molekülgittern, welche aber nicht notwendig durch Ersatz: Atom für Atom, sondern Molekül für Molekül -- zustandekommen müssen.

Barlow (diese Zeitschr. 29, 558) geht von der Structurtheorie der dichtesten Kugelpackung aus:

»Es soll nun in Kürze die Natur der Ähnlichkeit der Bestandteile und Bedingungen behandelt werden, die zwei homogene Ansammlungen, welche durchweg oder nur zum Teil aus verschiedenen elementaren Teilen bestehen, ob nun Gruppen auftreten oder nicht, bei Eintritt des Gleichgewichtszustandes veranlassen werden:

- a) Gleiche entsprechende Winkel zwischen Ebenen von Centren anzunehmen, d. h. isomorph oder isogonal zu sein;
- b) außerdem noch die Eigenschaft zu besitzen, sich in der Weise ineinander einschalten zu lassen, daß die entsprechenden Centrenebenen der verschieden gestalteten Massen der Ansammlung gleich orientiert sind.«

Durch Auswechselung einzelner Kugeln durch andere, ähnlich dimensionierte, kommt nun eine ähnliche Structur zustande, wobei eventuell die Symmetrie des Ausgangskörpers verloren gehen kann. Die Erscheinung der Winkelähnlichkeit, welche nur auf bestimmte Zonen beschränkt bleibt, wird auf ähnliche Weise erklärt. Barlow nimmt bei isomorphen Mischungen einen Ausgleich der Componenten an, Verf. kann sich dies jedoch bei dichtester Kugelpackung schwerer vorstellen, als bei spationierter Massenverteilung. Die Resultate, zu denen Barlow kommt, scheinen wohl mit den beobachteten Tatsachen übereinzustimmen, leider ist die Arbeit etwas schwer verständlich geschrieben, weshalb auch hier nicht näher in diese

Structurtheorie eingegangen werden kann; außerdem würde dies den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten.

Im Gegensatze zu den meisten bisher angeführten Anschauungen, wonach isomorphe Mischungen homogen sind, d. h. durch eine Mischung verschiedener kleinster Körper, welche den Aufbau des Krystalles bedingen (Atome, Moleküle, Krystallmoleküle oder Partikel, faßt sie Tschermak, ähnlich der zweitangeführten Hypothese Pockels' als mechanische, äußerst dünne Superpositionen auf (109, S. 313): »Wenn man von jeder Hypothese absieht, so erscheinen die isomorphen Mischungen als innige Verwachsungen verschiedenartiger Minerale und bilden, wie früher erwähnt wurde, den Grenzfall der isomorphen Schichtung«. Dann müßte aber das specifische Gewicht wirklich genau linear von den Volumprocenten abhängen, was, wie Goßner (s. o.) fand, in vielen Fällen nicht zutrifft.

Eine ähnliche Anschauung äußert auch Viola (111, S. 227): »Ist die Möglichkeit vorhanden, daß zwei isomorphe Krystallteile gleichzeitig zur Ausbildung gelangen, so verbinden oder vielmehr mischen sie sich derart, daß ihre vorherrschenden Elemente parallel zu liegen kommen. Sind die einzelnen Bestandteile, welche die Mischung bilden, sehr klein, und zwar so klein, daß sie durch die möglichen Vergrößerungen nicht erkannt werden können, so heißt die Mischung ein Mischkrystall.«

Nernst (76, S. 128) spricht sich gegen diese Auffassungsart aus, er betrachtet isomorphe Mischung als gegenseitige molekulare Durchdringung, aber ohne Contraction oder Dilatation.

Die schon früher besprochenen Versuche Goßner's fordern nun auf jeden Fall, wenn man die Substanzen mit solchen Abweichungen von der linearen Function des specitischen Gewichtes als isomorph gelten läßt, wofür ihre sonstigen Eigenschaften sprechen, eine Modification der Theorie ihres Aufbaues. Mit dichtester Kugelpackung oder eng anschließenden polyëdrischen Molekülen läßt sich seine Ansicht schwer vereinigen.

system von  $K_2SO_4$  regelmäßig verteilte, dem K-Atom entsprechende Punkte durch Rb-Atome ersetzt waren, dann wäre die Änderung der Volumina von S und O eine andere, als bei der Substitution sämtlicher Kaliumatome. Das Atomvolumen eines Elementes kann also gewisse Änderungen erleiden, wenn an einer anderen Stelle des Punktsystems Substitutionen stattfinden, ohne daß dadurch die Natur des Punktsystems geändert wird. Die Änderung kann eine ganz allmähliche und continuierliche sein, wenn es möglich ist, die Substitution der gleichwertigen Punkte der Reihe nach vorzunehmen. «

Bei einem Aufbau aus mehr oder minder entfernten Massenteilchen im Gitter läßt sich dieser Vorgang etwa in etwas drastischer Weise mit einer Bierbank vergleichen, auf welche sich an Stelle eines mageren Herrn ein dicker hinsetzt; nun müssen die anderen alle etwas zusammenrücken. Umgekehrt werden sie es sich etwas bequemer machen können, wenn an Stelle des dicken ein dünner Herr kommt.

Der Begriff »Molekular- (bezw. Atom-) Volumen — Molekulargewicht: Specifisches Gewicht« hat dann natürlich nicht den Sinn einer wirklichen Molekulargröße, sondern er drückt nur die Verteilung der Masse auf das Netz aus, er ist proportional der Größe einer Netzmasche, mal der wirklichen Molekülmasse. Wenn nun der Ersatz eines Elementes durch ein anderes nicht, wie Goßner annimmt, ganz gleichmäßig im ganzen Netze vor sich geht, sondern über Reihen oder ganze Krystallteile mehr als in anderen, dann muß es zu Störungen der physikalischen Eigenschaften, namentlich der optischen kommen. (Von Dampfdruck und Schmelzpunkt wird hierbei abgesehen.)

Nach dieser Vorstellung definiert Goßner einen isomorphen Mischkrystall als »einen einheitlichen homogenen Krystall, dessen Massenpunkte, analog denen der entsprechenden reinen Krystalle angeordnet, durch homogene Verteilung der Atome der beiden Componenten besetzt werden unter gesetzmäßiger, geringer Änderung des Volumens beider Atome.«

Über den Ersatz der Atome durch Moleküle, siehe das oben bei Groth gesagte.

Goßner wendet sich gegen die Auffassung der Mischkrystalle als chemische, lose Bindung oder umgekehrt als rein parallele Verwachsung. Als »feste Lösung« sei er nur dann zu bezeichnen, wenn betont wird, daß beide Substanzen sich im krystallisierten Zustande — »mit Richtkraft begabt« — befinden.

Goldschmidt (23 a, S. 382) geht bei der Erklärung des Aufbaues isomorpher Mischkrystalle von der Annahme ähnlich orientierter und annähernd gleicher Kräfte der Krystallpartikel aus. Unter Krystallpartikel stellt er sich aber bereits einen Complex von Molekülen vor, welcher für sich je einen Baustein des Krystalles bildet (vergl. 23 b): »Sind die Kräfte I und II

nach Richtung und Intensität ähnlich, was bei isomorphen Partikeln der Fall ist, und setzen sich beide Arten gleichzeitig ab, so kann der Wechsel des Ansatzes von Partikel zu Partikel stattfinden. Wir erhalten isomorphe Mischkrystalle . . . Der günstigste Ansatz für isomorphe Partikel ist, bei der Ähnlichkeit der Richtungen und Intensitäten, das gleich orientierte Ansetzen. Das ist das möglichst parallele Einrichten aller entsprechenden Kräfte . . . So erklärt sich die für isomorphe Partikel charakteristische Eigenschaft, daß die eine Art in der Mutterlauge der anderen weiterwachsen kann.«

Tutton (110, S. 199) nimmt, so wie oben aus Goßner's Annahme gefolgert wurde, räumlich getrennte Atome an, welche Schwingungen ausführen: »For it is the component corpuscles, which are in the state of organised motion, in regular accretions of cycles or groupes as atomic weight rises, motion so rapid and powerful as to prevent intrusion within the boundaries of their sphere of motion, which are the confines of the atom. « »The experimental facts are very clear in the limiting any possible motion of the atom, and, indeed, also indicate that it is separated by an interspace from the other atoms of the molecules, or their spheres of influence. «

Tutton scheint danach die Idee zu haben, daß die Moleküle, bezw. die Atome, gleichzeitige, regelmäßige Schwingungen ausführen, deren Amplitude und Wellenlänge durch die Structur bestimmt ist¹). Dies läßt eine Vorstellungsart von Isomorphismus und paralleler Verwachsung (auch von Zwillingsbildung) anwenden, die vermutlich älteren Datums ist, welche aber Verf. in der Literatur nicht ausfindig machte.

Führen die Moleküle Schwingungen aus, dann ist es eine Analogie mit anderen Schwingungsbewegungen, wenn Moleküle, die in gleicher Richtung gleicher Schwingung fähig sind, zum Mitschwingen angeregt werden. Es wird dies vor allem in solchen Richtungen geschehen können, in denen die Anordnung der Moleküle oder Atome eine ganz ähnliche ist. Daraus ergibt sich die Regel (nicht Gesetz), daß Richtungen mit ähnlichem Bau, gleichgültig, ob verschiedene Richtungen derselben krystallisierten Substanz (Zwillingsbildung) oder gleiche verschiedener Substanzen sich parallel zu stellen trachten. Sind bei zwei verschiedenen Substanzen alle Richtungen so ähnlich gebaut, daß sie gleiche Schwingungen ausführen können, dann haben wir Isomorphismus, bezw. wir erhalten parallele Fortwachsung. Sind die beiden Substanzen außerdem im gleichen Lösungsmittel löslich, sodaß sie sich gleichzeitig ausscheiden können, dann werden sie über einen größeren oder kleineren Bereich »isomorphe Mischungen« bilden, solange

<sup>1)</sup> Vergl. auch Beckenkamp, Bull. Soc. min. France 1911, 34, 367.

die Verschiedenheit der beiden Arten von Molekülen die gleichzeitigen Schwingungen nicht beeinträchtigt. Bei einer kleineren Menge der einen Art wird dies z.B. noch nicht eintreten, während es zur Bildung von Mischkrystallen, welche heide Arten in größerer Menge enthält, nicht mehr kommen kann, oder es werden gewisse Störungen in den Schwingungen, welche auch die "Lichtschwingungen« beeinflussen, verursacht werden.

In der genannten Regel, welche u. a. auch von Mallard (59a, 61b, S. 449) und V. Goldschmidt ausgesprochen wurde, finden wir eine gemeinsame Ursache für isomorphe Mischung, Zwillingsbildung und orientierte Verwachsung. Letztere Erscheinung ist aber mit der ersteren, sowie mit der isomorphen Schichtung nicht zu verwechseln, den Unterschied zwischen beiden hebt auch Viola (s. S. 24) hervor. Bei orientierter Verwachsung zweier verschiedener Mineralien sind nämlich nicht alle krystallographischen Elemente parallel verwachsen, sondern nur jene Richtungen, die eine Ähnlichkeit im Bau aufweisen, einander parallel gerichtet. Diese Richtungen können bei beiden Substanzen krystallographisch eine ganz verschiedene Rolle spielen, wie z. B. (100) des Rutils und (0001) des Eisenglanzes. Wie Baumhauer 1) gezeigt hat, ist auch hier die annähernd senkrechte Stellung der Prismenkante mit einer Basiskante des Rhomboëders nur eine scheinbare.

Eingehender hat sich mit diesen Verwachsungen in neuerer Zeit Mügge (73) befaßt, der eine wertvolle Zusammenstellung derartiger Mineralverwachsungen, sowie der entsprechenden Literatur uns gegeben hat. Er führt dieselben zum Teil auf Oberflächenwirkung (Gesetz der kleinsten Oberfläche) zurück. Die Verwandtschaft mit isomorpher Mischung und Fortwachsung charakterisiert er aber S. 462: »In geometrischer Hinsicht macht sich die Analogie zwischen den Verwachsungen isomorpher und nicht isomorpher Componenten darin geltend, daß bei beiden meist Winkelähnlichkeiten vorhanden sind, die sich bei ersteren nur meist auf sämtliche Flächen erstrecken, bei letzteren im allgemeinen auf die ebenen Winkel der gemeinsamen Fläche beschränkt sind. Es gibt demnach bei isomorphen Substanzen nicht mehr eine gemeinsame Fläche, sondern alle liegen annähernd (oder zum Teil oder alle ganz) parallel, und man kann sich denken, daß alle, wenn auch nicht mit gleicher Leichtigkeit, als Verwachsungsflächen fungieren können.« (S. 463): »Diese Beziehungen zwischen regelmäßigen Verwachsungen chemisch verschiedener und chemisch nahe verwandter Substanzen werden noch dadurch befestigt, daß anscheinend geradezu Übergänge zwischen beiden vorkommen.« Und S. 468 schließt Mügge seine Arbeit mit dem Satze: »Aus den an letzteren (d. h. den natürlichen Verwachsungen) beobachteten Tatsachen kann man wohl den Schluß ziehen,

<sup>4)</sup> Sitzber. Akad. Berlin 4906, 12, 322.

daß die eine Componente auf die Lösung der anderen nach Art der Katalysatoren wirkt, d. h. sie zur Abscheidung zwingt. Die Fähigkeit zu solcher Einwirkung scheint meist gebunden an das Vorhandensein gleichartiger Atome oder Atomgruppen oder Ionen, sowie daran, daß zwischen beiden Componenten gewisse geometrische Ähnlichkeiten mindestens hinsichtlich einer Fläche bestehen. Dieselben beiden Umstände, und zwar hier in ursächlicher Verknüpfung, scheinen in ersterer Linie auch die isomorphen Verwachsungen zu bedingen. Der Einfluß gleicher Atome oder Atomgruppen auf die regelmäßigen Verwachsungen scheint Verf. doch noch nicht sicher bewiesen zu sein, was Mügge auch gar nicht behauptet; wenn wir chemische Gleichartigkeit aus der Definition des Isomorphismus streichen, dann fällt dieser Vergleichspunkt weg, macht aber auch keinen Unterschied aus. Doelter (16, S. 56) betrachtet danach isomorphe Fortwachsung als Specialfall der orientierten Verwachsungen.

Dafür hat Kreutz (49) eine weitere Analogie in der Ähnlichkeit der Molekularvolumina, speciell der Ähnlichkeit der topischen Parameter gefunden. Er sagt am Schlusse seiner Ausführungen: »Wenn auch bei dem Processe der orientierten Verwachsung verschiedene Umstände und Kräfte mitspielen können, so läßt sich doch behaupten, daß die Ähnlichkeit der zusammenfallenden Parameter die gesetzmäßige Verwachsung erleichtert, dies wäre auch im Einklange mit dem Principe der kleinsten Oberflächenenergie.« Seine Untersuchungen betrafen wohl hauptsächlich die parallele Verwachsung von  $NaNO_3$  mit Barytocalcit, welche Substanzen auch in näherer krystallographischer Beziehung als bloß zufälliger orientierter Verwachsung stehen können, wie schon weiter oben erwähnt wurde; denn man kann Natronsalpeter als isomorph mit Calcit, Barytocalcit als morphotrop (oder isomorph bei Erweiterung des Begriffes über die Grenzen der Symmetrie) mit Calcit betrachten.

Es erübrigt nun noch, einige mit Isomorphie verwandte Ausdrücke näher zu besprechen, die dazu verwendet wurden, um krystallographisch ähnliche Substanzen zu bezeichnen, welche den anderen Bedingungen, die man für Isomorphismus angenommen hatte, nicht genügten, welche Ausdrücke aber in ihrer ersten Bedeutung anders angewendet worden waren. Der ältere dieser Begriffe ist Isogonismus«. Er wird von vielen Autoren Schrauf zugeschrieben, welcher denselben aber auf Zehme, dessen Arbeit dem Verf. jedoch nicht zugänglich war, zurückführt. Schrauf (95, S. 273) bezeichnet als Isogonismus das Auftreten ähnlicher Winkel in bestimmten Zonen; er erklärt ihn durch relativ gleiche Anzahl gleichwertiger Grundstoffe. Sicher wird also der Ausdruck von Schrauf nicht in dem Sinne verwendet, wie er heute gewöhnlich gebraucht wird, nämlich für eine gewissermaßen zufällige Winkelähnlichkeit mancher Substanzen, ohne daß sich die Ähnlichkeit der Structur durch gewisse andere Merkmale kundgibt.

Welche Merkmale dies sein müssen, darüber sind, wie aus dem ganzen hervorgeht, die Ansichten sehr geteilt.

Retgers (83) wendet Isogonismus vielleicht zuerst in dem heute gebräuchlichen Sinne an: »Der Name Isogonismus mag nur da angewendet werden, wo zufällige äußere Krystallanalogie bei chemisch ganz verschiedenen Verbindungen auftreten, wie z. B. Borax und Augit, Alaun und Bleiglanz, Chlorit und Zinnober usw.« Wie die Verhältnisse bei Borax und Augit liegen, ist noch unsicher, bestimmt richtig ist das Beispiel Chlorit und Zinnober, die sehr verschiedene Structur besitzen.

Brauns (8) läßt für Isogonie gleiche Krystallstructur als Merkmal gelten,  $NaNO_3$  und  $CaCO_3$  bezeichnet er z. B. wegen der chemischen Verschiedenheit als isogon.

Arzruni (1, S. 218) folgt Retgers darin, nur spricht er sich noch schärfer aus: »Die obigen Ausführungen zusammenfassend, darf hervorgehoben werden, daß gleiche oder nahezu gleiche Gestalten bei den heterogensten Körpern vorkommen, allerdings in jedem anderen Krystallsystem seltener als im regulären. . . . Wollte man auf alle solche Fälle von Isogonismus den Ausdruck Isomorphie anwenden, . . . so würde derselbe aufhören müssen, nicht nur einen tatsächlich bestehenden Zusammenhang zwischen Gestalt und Zusammensetzung anzugeben, sondern überhaupt ein Begriff zu sein.«

Tschermak (109, S. 304) bezeichnet als Isogonismus die Gleichheit oder Ähnlichkeit der Kantenwinkel.

Daß Bruni das Wort Isogonismus für Ähnlichkeit der Krystallgestalt ohne Mischbarkeit anwendet, wurde bereits oben erwähnt, ebenso die Definition von Freis.

Verf. schließt sich im allgemeinen der Ansicht an, daß ein Wort so gebraucht werden soll, wie es der erste Autor desselben angewendet hat, wenn in dieser Anwendung nicht ein logischer Fehler liegt. Da aber im Falle des Isogonismus für das, was Schrauf mit diesem Namen belegte, später ein bezeichnenderer Ausdruck geschaffen wurde (Morphotropie), so bleibt für Isogonismus eben nur die Ähnlichkeit der Winkel übrig, so daß man ebenso von Isogonismus von Substanzen, als auch bestimmter Zonen sprechen kann. Es sei an dieser Stelle gestattet, einige fragliche Beispiele von Isomorphismus zu besprechen. Zwei Fälle wurden oben bereits erwähnt, Borax und Augit und Chlorit und Zinnober. Bei ersterem Paare angestellte Versuche des Verf. führten zu keinem Resultat; das Nichteintreten paralleler Verwachsung in Versuchen des Verf. kann noch nicht als Beweis gegen die Isomorphie angesehen werden, dazu müßten die Versuche öfter wiederholt und mit besserem Materiale angestellt werden.

Als gutes Beispiel für Isogonismus möchte Verf. noch Apatit und Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. Ll.

Benitoit anführen, bei beiden stimmt die Poldistanz der Grundpyramide (für Apatit nach Kokscharow) für Benitoit nach Louderback<sup>1</sup>) innerhalb einer Minute überein. Gleichwohl kann bei der Verschiedenheit der Symmetrieklasse: hexagonal bipyramidal und ditrigonal bipyramidal doch keine Ähnlichkeit der Structur angenommen werden.

Ebenfalls ein gutes Beispiel ist die von Schrauf betonte Ähnlichkeit von Anatas und Apophyllit, ersterer nach (004) und (114) gerade deutlich spaltend, letzterer nach (004) sehr vollkommen. Als Beispiel für Isogonismus möchte Verf. vielleicht auch noch die bei manchen Autoren hervorgehobene Winkelähnlichkeit von Aragonit und Bournonit anführen. Ersterer ist deutlich pseudohexagonal, letzterer in Habitus und Zwillingsbildung deutlich pseudotetragonal, diese beiden haben also doch ganz entschieden verschiedene Krystallstructur, die Grundformen sind hier sicher nicht ähnlich, ja nicht einmal isogon. Man könnte darum beinahe dieses Beispiel aus der Reihe der isogonen auch streichen, denn irgend welche Krystallformen werden immer gewisse Winkelähnlichkeiten zeigen. Ob Calcit und Rotgültigerz isomorph oder isogon zu nennen sind, ist schwer zu entscheiden, da die Spaltbarkeit eine ähnliche ist, auch die Formenreihe und Zwillingsbildung gewisse Analogien zeigt. Parallelverwachsung scheint nicht bekannt zu sein.

Ein weiteres Beispiel, das bald für Isogonismus, bald für Isomorphie angegeben wird, ist das Paar Olivin und Chrysoberyll. Da gewisse, an hexagonale Harmonie erinnernde Zwillinge bei beiden Mineralen vorkommen, erscheint Isomorphie nicht absolut ausgeschlossen, es dürfte aber schwer gelingen, Fortwachsungen der beiden zu erhalten.

Brögger (11) möchte eine Isomorphie bei diesen beiden Mineralen, wie bei Goethit, Diaspor, Ludwigit, Pinakiolith usw. annehmen und weist auch auf die analoge Formel hin; bei manchen Gliedern dieser Reihe dürfte vielleicht doch die Ähnlichkeit eine gekünstelte sein. Dasselbe gilt von der Isomorphie von Ilmenit und Katapleït, welche Hamberg (28) betonte. Hier ist die Analogie in der Zusammensetzung wohl eine sehr gesuchte; inwieweit die Structur der beiden eine ähnliche ist, kann wohl kaum noch als entschieden angesehen werden. Einen merkwürdigen Fall unter den winkelähnlichen Substanzen stellt wohl Ilmenit mit Hämatit vor. Die Winkelähnlichkeiten, die Spaltbarkeit, Formenreihe stimmen gut überein, auch die chemische Ähnlichkeit und die Mischbarkeit fehlen nicht, aber die Symmetrieklasse zeigt eine analoge Verschiedenheit wie bei Calcit und Dolomit.

Einerseits ist aber nun Ilmenit mit  $Fe_2O_3$  und  $Ti_2O_3$  mindestens isogon, andererseits auch mit  $MgTiO_3$  und analog gebauten Verbindungen (Bourgeois, 7). Man müßte nun annehmen, daß diese Verbindungen in weiterem

<sup>4)</sup> Univers. of California Public. Bull. of Depart. Geol. 5, Nr. 23, 342.

Sinne isomorph mit den Sesquioxyden wären, und daß wir eigentlich im Ilmenit zweierlei Substanzen hätten: Eine isomorphe Mischung von  $Fe_2O_3$  und  $Ti_2O_3$  und die Verbindung  $FeTiO_3$ , in welcher das Fe zweiwertig ist. Vielleicht ist sogar nur die letztere tetartoëdrisch!

Der zweite, viel heißer und dabei mit Unrecht umstrittene Begriff ist die Morphotropie.

Von ihrem Autor, Herrn Prof. v. Groth, wurde sie in sehr klarer Weise, nur, dem Ausgangsmateriale entsprechend, etwas zu eng definiert (25): er versteht unter Morphotropie die gesetzmäßige Änderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituierenden, Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe. Die Worte »Wasserstoff substituierend« sind nun durch das Ausgangsmaterial bedingt und hängen mit dem Sinne des Wortes und der Erscheinung selbst nicht unmittelbar zusammen. Groth hat darum in seiner »Chemischen Krystallographie« (27, S. 24) den Begriff weiter gefaßt:

»Allgemein wird die Frage nach der Beziehung der Krystallstructur zweier in correspondierenden Zuständen bekannter und in bestimmter Beziehung stehender Körper dann beantwortet sein, wenn angegeben werden kann, welche Änderung die Krystallstructur des einen Körpers erfährt, wenn man sich in dem chemischen Molekül desselben diejenigen Änderungen vorgenommen denkt, durch welche er in den zweiten übergeht.« Es ist also festzuhalten: Der Hauptwert wird in dem Begriffe Morphotropie auf die gleichzeitige Änderung von chemischer Zusammensetzung und Krystallstructur gelegt. Begreiflicherweise läßt sich dieser Einfluß der chemischen Änderung nur dann verfolgen, wenn beide Änderungen nur so gering sind, daß sich die beiden Körper noch vergleichen lassen. Diese gewisse Ähnlichkeit, die dann noch vorhanden sein muß, verleitete viele Autoren, die Bezeichnung gerade für ihr Gegenteil zu verwenden.

In seinen ersteren Arbeiten (83) hält Retgers den Groth'schen Begriff noch fest: »Den Namen Morphotropie möchte ich auf diejenige Erscheinung beschränkt wissen, bei welcher mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung, z. B. durch successive Substitutionen, jedesmal eine bestimmte, aber plötzliche Änderung der Krystallgestalt oder der physikalischen Constanten verbunden ist. « Später (87, S. 543) verläßt er bereits diesen sicheren Weg: »Ich will hier nebenbei noch bemerken, daß Groth unter Morphotropie mehr die Änderung der Krystallform durch Substitution von verschiedenen Atomen im Molekül betrachtet, während ich die Erscheinung der krystallographischen Übereinstimmung, welche alle die substituierenden Producte zeigen, Morphotropie nenne. Man wird einsehen, daß dies in der praktischen Anwendung des Begriffes wenig Unterschied bringt, weil die krystallographischen Änderungen immer zwischen verhältnismäßig engen

Grenzen auftreten müssen.« Verf. gesteht offen, daß er dies nicht einsieht. Wenn auch die krystallographischen Änderungen keine großen sein dürfen, wenn wir sie vergleichen wollen, so ist doch die Änderung im Sinne eine ganz wesentliche, ob ich sage: Ähnlichkeit oder Verschiedenheit. Leider haben spätere Autoren auf diesem Mißverständnisse weitergebaut.

So vor allem Arzruni (4, S. 249) der als Morphotropie »eine Änderung« bezeichnet, »die bei einer gegebenen Krystallform durch partielle Substitution in der Molekel, durch Umlagerung, Polymerisation, endlich durch Addition hervorgerufen wird. Die Lehre der Morphotropie befaßt sich demnach mit den krystallographischen Beziehungen, welche zwischen einem Körper und dessen Abkömmlingen aller Art, sowie zwischen diesen zueinander bestehen. Als ihr Endziel dürfte die Ableitung der Krystallform einer Substanz aus der chemischen Zusammensetzung derselben anzusehen sein « Diese Fassung ist schon ein wenig zu weit, da die polymeren und isomeren Modificationen mit hereingezogen werden, für welche es gewiß schwer sein dürfte, eine gesetzmäßige Änderung der Krystallform nachzuweisen, immerhin wird darin noch der Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Änderung betont. Wenn aber Arzruni S. 283 sagt: »Leider muß vorläufig alles, was zu der wohl charakterisierten Isomorphie nicht paßt, und möge es das heterogenste Zeug sein, aus Ermangelung genügend scharfer Charakterisierung in eine gemeinsame Rumpelkammer unter die Rubrik "Morphotropie« untergebracht werden, bis es gelingt, darin zu sortieren und Ordnung zu schaffen;« so ist Verf. nicht in der Lage, das Wörtchen »muß« anerkennen zu können.

Die Morphotropie ist in der oben angeführten Art von Groth sehr bestimmt definiert worden und dieser Begriff ist durchaus nicht geeignet, einen Rumpelkammerbegriff zu bilden. Wenn dann Arzruni die Feldspäte deshalb, weil sie chemisch nicht wirklich analog zusammengesetzt sind, als morphotrop bezeichnet, so wendet Arzruni dieses Wort gerade für das Gegenteil an, als wofür es geprägt wurde. Bei den Feldspäten haben wir große Übereinstimmung in der Krystallform und -structur, sodaß es zur Bildung isomorpher Mischungen kommt; morphotrope Körper zeigen aber nach Groth gewöhnlich eine gewisse Übereinstimmung in der Constitution und bestimmte, nicht sehr geringe Änderungen in der Krystallform, selten Mischbarkeit.

Am Schluß des Kapitels sagt dann Arzruni: »Die hier unter dem Namen »Morphotropie« zusammengefaßten Erscheinungen sind, wie schon mehrfach hervorgehoben worden ist, zwar recht heterogener Natur, doch bilden sie gewissermaßen ein Gegenstück zu den wohldesinierten Erscheinungen des als Specialfall zu betrachtenden Isomorphismus. Man mag der Morphotropie eine günstige oder ungünstige Prognose stellen, was ihre

Mitwirkung bei der weiteren Entwickelung der physikalischen Chemie und speciell der Krystallchemie anbetrifft, aber wegleugnen darf man nicht, daß die fortgesetzte Forschung viele neue Tatsachen aufgedeckt hat, welche sich in das zu enge gewordene Gewand des Isomorphismus nicht hineinzwängen lassen. Selbst jene Forscher, welche in betreff der Morphotropie auf einem durchaus ablehnenden Standpunkt verharren und das Wort » Morphotropie« zu gebrauchen vermeiden, sind durch die Macht der Tatsachen gezwungen worden, nicht mehr kurz von Isomorphismus zu reden, und behelfen sich mit Ausdrücken wie chemischer, physikalischer, geometrischer Isomorphismus, Massenisomorphismus und wie sie alle heißen. Freilich ist nicht der Name die Hauptsache, sondern der damit verbundene präcise Begriff. Solange die Tatsachen nicht differenziiert sind, genügt aber ein Name. Wie man ehemals mit der einen Bezeichnung »Isomorphismus« auskam, so können wir uns gegenwärtig bescheiden, neben diesem nunmehr wohlbegründeten Ausdruck nur noch die Bezeichnung »Morphotropie« zu gebrauchen, bis weitere Forschungen uns auch in dieser Klasse von Erscheinungen präcise Unterscheidungen gestatten. Nur möchten manche übereifrige Forscher die Warnung beherzigen, daß man nicht alles miteinander vergleichen darf, ohne die Eigenschaften der Körper zu ignorieren, ohne den Tatsachen Gewalt anzutun, indem man weder den chemischen, noch den krystallographischen Eigenschaften Rechnung trägt. Durch Forcieren der Eigenschaften - man denke nur an das häufig beliebte Verfahren mit den geometrischen Constanten und der Interpretation der chemischen Zusammensetzung! - gelangt man nicht zur Entdeckung von Gesetzen. Durch diesen Übereifer kommt man aber dazu, bestehende Gesetzmäßigkeiten zu verdecken und drängt damit den Zeitpunkt, welcher uns über die Gesetze aufklären soll, in weite Ferne zurück. Die »Morphotropie« ist zwar vorläufig ein nur mit nicht genügender Schärfe umgrenzter Begriff, aber soweit ist die Forschung doch schon gekommen, um, bei einiger Kritik, die Entscheidung zu gestatten, was dahin gehört und was nicht.«

Die Berechtigung dieses Absatzes erkennt Verf. gerne an bis auf den letzten Satz und das Wörtchen »wohlbegründet« bei Isomorphie. Die Morphotropie ist ein von ihrem Autor scharf begrenzter Begriff, sie steht dem Isomorphismus nicht conträr gegenüber, sondern ist ein mit demselben vereinbarer Begriff, derart, daß viele Fälle desselben als Specialfälle des Morphotropismus angesehen werden können. Das willkürliche Multiplicieren usw. der Axenverhältnisse kann Verf. ebenfalls nicht genug bekämpfen.

Im Nachtrag (S. 340) gibt aber Arzruni wieder eine sinngemäßere Definition: »Morphotrop sind alle Körper, die chemisch verwandt sind, die einen gemeinsamen Kern besitzen, isomorph hingegen nur solche, die durchaus analoge Zusammensetzung und gleiche Constitution haben«.

Brauns (8) wendet sich aus ähnlichen Gründen wie Verf. gegen die Zuweisung der Feldspäte zu den morphotropen und nicht zu den isomorphen Körpern. Er definiert Morphotropie folgenderweise: »Morphotropie nennen wir jene Änderungen, die, im Vergleich zu der Form einer gegebenen Verbindung, die ähnlichen Formen solcher Verbindungen aufweisen, welche sich durch Substitution in dem Molekül, durch Polymerisation oder Addition von jener ableiten lassen.«

Verf. hätte an dieser Definition auszusetzen, daß sie doch wieder Gewicht auf die Ähnlichkeit der Form legt, andererseits die Polymerisation hereinzieht, die, wie oben erwähnt, morphotrope Beziehungen schwer erkennen lassen wird, sollen ja doch gerade immer »correspondierende Zustände« verglichen werden. An der Verwischung des Begriffes Morphotropie dürfte aber nicht das Wort »Morphotropie« selbst schuld tragen; Verf. glaubt vielmehr, daß die Hauptschuld an der Verwirrung darin liegt, daß viele Autoren mit den Namen, die nach ihrer Etymologie schon gewisse Begriffe bezeichnen, leichtsinnig nach ihrem Gutdünken umgehen. Dafür mag wohl der Grund in der großen Menge solcher Namen und der riesigen Literatur liegen, sodaß es dem Autor nicht möglich ist, auf den ursprünglichen Gebrauch zurückzugehen; oft scheint auch die Sprachkenntnis schon entschwunden zu sein. Beispiele dafür sind die verschiedenen Ableitungen aus dem Worte »Porphyr«, das ursprünglich die Farbe andeutete, ferner die Bezeichnung pegmatitisch für grobkörnig, während die schriftgranitische »kamm«artige Structur einen anderen Namen bekam, u.a.m.

In der S. 466 wiedergegebenen Einteilung Lehmann's ist die Anschauung angedeutet, daß Morphotropie im engeren Sinne ein geringerer Grad von Isomorphismus sei, ähnlich wie auch bei Doelter (s. S. 469). In gewissem Sinne ist dies ja auch gerechtfertigt; wenn aber Lehmann die morphotrop entfernt verwandten von den isomorphen (morphotrop nahe verwandten) nach dem Grade ihrer Mischbarkeit unterscheidet, bezw. beschränkte Mischbarkeit annimmt, so könnte dies ebenso falsche Vorstellungen erwecken, als wenn Doelter geringere chemische Analogie als Kennzeichen angibt. Die Cl-Derivate des Benzols haben sicher eine größere chemische Analogie mit diesem als die beiden Endglieder der Plagioklase untereinander.

Andererseits finden wir auch, daß Substanzen, die sogar einer eutropischen Reihe angehören, wie die Platojodonitrite von K, Rb und Cs, krystallographisch ziemlich stark verschieden sind, indem sie zwar ähnliche Winkel zeigen, aber verschiedenen Systemen angehören. Verf. möchte viel eher die Erscheinung, daß chemisch analog gebaute Substanzen ähnliche Winkel, aber verschiedene Symmetrie zeigen, als morphotrop den eigentlich isomorphen gegenüberstellen, wenn man bei der Isomorphie wirklich Gewicht auf gleichen Symmetriegrad legt.

Linck (58, S. 195) betont bei Morphotropie auch mehr die chemische Verschiedenheit: »Somit können aber auch chemisch verschiedene Stoffe mit ähnlichen morphologischen und physikalischen Eigenschaften krystallisieren (Morphotropie), und besonders gerne und häufig wird dies eintreten bei chemisch analogen Körpern (Isomorphie). S. 498 nennt er Substanzen, die nicht eutropisch sind, morphotropisch. Dies ist wohl so aufzufassen, daß Eutropie ein ganz bestimmter Fall von Morphotropie ist; wie schon in dem Worte selbst, so auch im Sinne, dieser näher steht wie der Isomorphie. Haben doch, wie schon früher betont wurde, Glieder derselben eutropischen Reihe oft größere Unterschiede in der Krystallstructur aufzuweisen, wie solche Glieder, in welchen sich Elemente ganz verschiedener Reihen des periodischen Systems, für welche die von Tutton genauer erforschten Gesetzmäßigkeiten nicht gelten, vertreten.

Auch Goßner nimmt die weitergehende Mischbarkeit als graduellen Unterscheidungsgrund für die Abtrennung isomorpher Körper von den übrigen morphotropen: »In der Bildung von Mischkrystallen kann ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde kann man Isomorphie und Morphotropie nur mehr aus praktischen Gründen auseinanderhalten und den ersteren, speciellen Ausdruck vorwiegend bei weitgehender Mischbarkeit der beiden Componenten anwenden.«

Verf. gibt wohl zu, daß Mischbarkeit eine Folge größerer Übereinstimmung in der Krystallstructur sein kann, wie aber Goßner selbst nachweist, ist der Zusammenhang nicht immer sehr deutlich und consequent erkennbar. Darum sind die beiden Begriffe aber doch im Wesen verschieden, und der verschiedene Grad der Mischbarkeit ist nicht der wesentliche Unterscheidungsgrund.

In allerletzter Zeit brachte Wallerant (114b) den von Arzruni in der Feldspatfrage vertretenen Standpunkt als Definition der Morphotropie wieder zur Geltung: »Isomorph sind (die Körper), wenn sie den nachfolgenden drei Bedingungen genügen, nämlich wenn sie 4) in chemischer Beziehung analog sind, 2) ähnliche Krystallformen besitzen und 3) zusammen zu krystallisieren vermögen. Isodimorph sind sie, wenn sie nur der ersten und dritten Bedingung genügen, und morphotrop sind sie schließlich, wenn die zweite und dritte Bedingung verwirklicht ist.« Diesbezüglich sei auf die Kritik der Arzruni'schen Definition verwiesen, es sei nur noch einmal betont, daß Groth bei der Prägung des Begriffes die Mischbarkeit nicht hereinzog, daß vielmehr eine große Anzahl Substanzen, die nach Groth morphotrope Beziehungen zeigen, nicht mischbar sein dürften.

Der dritte und jüngste Begriff, der hier noch besprochen werden soll, ist Rinne's Isotypie (88). Rinne bezeichnet mit diesem Namen eine gewisse Ähnlichkeit des Krystalltypus bei vielen einfachen Verbindungen, welche oft auch atomistisch analog zusammengesetzt sind, sonst aber keine nähere Verwandtschaft zeigen. Für Isomorphismus hält auch Rinne an der Forderung chemischer Analogie fest. Auf eine genauer übereinstimmende Structur, wie sie sich in der Spaltbarkeit, paralleler Verwachsung, eventuell Mischung kundgibt, wird bei Isotypie keine Rücksicht genommen. Es würde sich darum vielleicht dieses Wort sehr gut eignen, um darunter jene Substanzen zusammenzufassen, welche ähnliche Krystallstructur besitzen, ohne die Eigenschaft Mischkrystalle zu bilden oder des parallelen Anwachsens der zweiten Substanz, sofern man diese beiden Eigenschaften als notwendige Bedingungen des Isomorphismus auffaßt. Dies könnte auch dann gelten, wenn man nur die Bildung von Mischkrystallen als notwendige Bedingung ansieht, die parallele Fortwachsung ihr nicht ebenbürtig zur Seite stellt.

Schließlich sei es dem Verf. gestattet, seine Ansichten noch einmal kurz zusammenzufassen.

Verf. möchte zunächst die drei Erscheinungen, welche gewöhnlich als Bedingungen für den Isomorphismus angegeben werden, auseinanderhalten:

- I. Zwei verschiedene Substanzen zeigen gleiche Krystallform.
- II. Zwei verschiedene Substanzen haben analoge chemische Zusammensetzung.
- III. Zwei verschiedene Substanzen können sich zu homogenen Mischkrystallen vereinigen, d. h. sogenannte krystallisierte feste Lösungen bilden.

Die erstere ist diejenige, welcher von Rechts wegen die Bezeichnung »Isomorphismus« zukommt. Nun ist aber die Krystallform, wie sie sich dem Beobachter darbietet, nicht constant, doch stehen die Flächen, die zur Entwicklung kommen können, in einem gewissen Zusammenhang. Es geht darum nicht an, beliebige Flächen miteinander zu vergleichen, sondern nur solche, welche im ganzen Formencomplex die gleiche Rolle spielen. Dies wird bedingt sein durch den ganzen Aufbau des Krystalls aus kleinsten Teilchen, über dessen Art in der Definition nicht mehr gesagt werden darf, als daß er eben bei isomorphen Körpern ähnlich sein soll. Wir nennen diesen Aufbau »Krystallstructur«. Daher ist für Isomorphie die Definition zu geben: Isomorph sind krystallisierte Substanzen, deren Krystallstructur eine ähnliche ist. Dies ist die Definition Sohncke's. Die Bildung von Mischkrystallen kann durch die ähnliche Structur bedingt oder gefördert sein, wir werden sie darum so wie die durchwegs parallele Verwachsung (Fortwachsung) als Indicium für Isomorphie verwenden können.

Andererseits kann und wird die gleiche Structur besonders häufig dann auftreten, wenn die chemische Zusammensetzung eine gewisse Analogie zeigt, daher die Erscheinung, daß so viele isomorphe Substanzen analoge chemische Zusammensetzung zeigen. Dieselbe ist aber keinesfalls als Bedingung für Isomorphismus anzunehmen, da die Erscheinung gleicher Structur auch bei solchen Körpern auftritt, deren chemische Zusammensetzung recht verschiedenartig ist, wie z. B. bei den Glimmern, Feldspäten usw., deren chemische Zusammensetzung dann willkürlich als analog angenommen wurde. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß Verf. keineswegs einen Zusammenhang zwischen ähnlicher Krystallform und analoger chemischer Zusammensetzung leugnet, sondern nur sagen will, daß erstere auch durch andere Ursachen bedingt sein kann.

Die Bildung von Mischkrystallen ist, da die Fälle immer häufiger werden, wo man Mischungen von Substanzen ganz verschiedener Krystallform beobachtet, nicht als hinreichende Bedingung für Isomorphismus aufzufassen; will man jedoch dem jetzigen Gebrauche Rechnung tragen, und sie als notwendige Bedingung für Isomorphismus ansehen, dann schlägt Verf. für die Substanzen mit ähnlicher Krystallstructur ohne Mischbarkeit den Rinne'schen Namen »Isotypie« vor.

Als Isopolymorphie ist die Erscheinung zu bezeichnen, daß zwei isomorphe Substanzen in mehreren, untereinander wieder isomorphen Modificationen existieren können. Dabei ist auf die Stabilität derselben keine Rücksicht genommen, die gegenseitig isomorphen Modificationen können unter verschiedenen Umständen stabil sein.

Als Morphotropie ist nach Groth die Erscheinung zu bezeichnen, daß die Krystallform einer Substanz durch Ersatz eines Atoms oder einer Atomgruppe (genauer: eines Elementes oder einer bestimmten Gruppe von Elementen) durch andere bestimmte Änderungen erleidet. Gewisse Gruppen isomorpher Substanzen sind darum Specialfälle von Morphotropie, da die Änderungen so gering sind, daß die verglichenen Substanzen noch als isomorph zu bezeichnen sind.

Eine Einteilung der Körper nach dem verschiedenen Grade des Isomorphismus könnte eventuell in folgender Art geschehen, wobei aber der die Einteilung beherrschende Begriff wechselt; daher nicht bei allen Klassen von höherem oder niederem Grade gesprochen werden kann.

- 1) Die Körper zeigen gewisse Ähnlichkeit in gewissen, krystallographisch verschiedenen Zonen, ohne chemische Analogie, sie verwachsen häufig unter Parallelstellung dieser Krystallelemente: orientierte Verwachsung.
- 2) Die Körper zeigen gewisse Ähnlichkeiten in den Winkeln, aber weder parallele Fortwachsung, noch gleiche Spaltbarkeit, noch ähnliche

Formenentwicklung, die Formen mit ähnlichen Winkeln können im Complex verschiedene Bedeutung haben: Isogonismus.

- 3) Die Körper zeigen Mischbarkeit ohne ähnliche Krystallstructur: Mischbare (nach Muthmann symmorphe) Körper.
- 4) Diese letzteren sind zu unterscheiden von jenen isopolymorphen, wo die beiden isomorphen Modificationen verschieden stabil sind.
- 5) Die Körper zeigen ähnliche Krystallstructur, die sich in gleicher Spaltbarkeit, Zwillingsbildung, Formenreihe, paralleler Fortwachsung außer in der ähnlichen Grundform äußert: Isomorphe Körper schlechthin, eventuell isotyp.
- 6) Die verglichenen Körper zeigen ähnliche Krystallstructur, eventuell sogar Mischbarkeit, aber verschiedenen Symmetriegrad: man könnte solche Körper homöomorph nennen.
- 7) Die verglichenen Körper zeigen ähnliche Krystallstructur und Mischbarkeit (bei gleicher Symmetrie), keine chemische Analogie: isomorph mischbare Körper. (Will man durchaus chemische Analogie als notwendiges Merkmal für Isomorphie gelten lassen, so könnte man diese Klasse als »symmorph« bezeichnen.)
- 8) Die verglichenen Körper zeigen chemische Analogie, ähnliche Krystallstructur und Mischbarkeit: chemisch analoge (eventuell homologe), isomorph mischbare Körper.
- 9) Die Körper besitzen chemische Analogie, ähnliche Krystallstructur, welche eine Function des Atomgewichtes des ausgetauschten Elementes ist, und Mischbarkeit: eutropische und isomorph mischbare Körper.

Dabei kann in jeder Abteilung mischbarer Körper wieder nach dem Grade ihrer Mischbarkeit unterschieden werden. Morphotrope Substanzen, welche nicht mehr als isomorph bezeichnet werden können, wären den isogonen anzureihen, da aber Verf. der Ansicht ist, daß morphotrop und isomorph keine einander widersprechenden Begriffe sind, so wurde diese Klasse von Körpern nicht als separate Abteilung angeführt. Anderenfalls würde die Anzahl der verschiedenen Grade auf 10 steigen, die Numerierung wäre von 3 ab um 1 zu erhöhen. Ein Teil solcher Substanzen würde übrigens unter 6 einzureihen sein, wobei sie auch noch eutropisch sein können, wenn die Änderungen in gewissem Zusammenhange mit dem Atomgewichte stehen; hierher würden z. B. die Platojodonitrite der Kaliumgruppe gehören.

Mit der Schaffung des Begriffes des Morphotropismus hat sich Herr Prof. v. Groth ein nicht genügend zu schätzendes Verdienst um die Wissenschaft, ob jetzt Krystallographie, Mineralogie, Chemie, Physik oder physikalische Chemie, erworben, indem er den Untersuchungen einen gewissen Weg wies; dieses Verdienst kann aber nur dann richtig gewürdigt werden, wenn man dem Worte seinen ursprünglichen Sinn läßt.

Verf. möchte noch eine allgemeinere Folgerung aus der ganzen Discussion ziehen:

Eine Definition einer bestimmten Erscheinung wird nur dann bleibende Geltung erlangen können, wenn sie sich auf die Erscheinung selbst, auf die beobachtbaren Bedingungen beschränkt. Theoretische Ansichten über die Ursache, welche der Erscheinung zugrunde liegt, sollten in die Definition nicht aufgenommen werden, auch nicht in versteckter Weise, denn die Erscheinung oder der Gegenstand bleiben dieselben, die theoretischen Anschauungen wechseln. Es ist aber ungeheuer schwer, sich von erworbenen theoretischen Vorstellungen freizumachen; wenn wir ehrlich sind, werden wir mit dem Apostel sagen müssen: »Stückwerk ist unser Erkennen.«

Zu guter Letzt sei noch einmal betont, daß es bei der übergroßen Fülle der Literatur über diesen Gegenstand nicht möglich war, jede diesbezügliche Meinung und Beobachtung zu erwähnen; jene, die ihre Ansicht oder ihren Namen hier nicht vorsinden, mögen dem Vers. dies darum nicht übelnehmen, ebensowenig jene, denen der Vers. etwas allzudeutlich widersprochen haben dürste; dem Vers. lag dabei jede persönliche Gegnerschaft fern. Daß er aber die Literatur, soweit als es geschehen ist, besprechen konnte, war ihm nur durch die freundliche Erlaubnis des Herrn Regierungsrates Pros. Dr. F. Berwerth, die Bibliothek der mineralogisch-petrographischen Abteilung des k. k. naturhistorischen Hosmuseums in Wien weitgehend zu benutzen, möglich, und sei es dem Vers. darum gestattet, dem genannten Herrn aufrichtigen Dank dafür auszusprechen.

## XXVIII. Neue Beobachtungen über die optischen Anomalien der Alaune.

Von

## J. Beckenkamp in Würzburg.

(Mit 2 Textfiguren.)

## 1. Ältere Literatur.

Schon im Jahre 1817 beobachtete D. Brewster 1), daß die Alaunkrystalle zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das Gesichtsfeld aufhellen.

B. Biot<sup>2</sup>) gibt folgenden Versuch an: Wird aus einem regelmäßigen Alaunoktaëder parallel zu den Würfelflächen eine Platte hergestellt und dieselbe im parallelen polarisierten Lichte, d. h. zwischen zwei gekreuzten

Fig. 1.

Nicol'schen Prismen beobachtet, so zerfällt das Gesichtsfeld im regelmäßigsten Falle in vier Sectoren (vergl. Fig. 4).

Fallen die Diagonalen AC und BD der Alaunplatte mit den Polarisationsrichtungen von Polarisator PP und Analysator QQ parallel, so erscheinen die Diagonalen als ziemlich scharfe dunkle Linien, und die rechtwinkeligen Dreiecke, in welche das Quadrat zerlegt wird, zeigen eine regelmäßige Aufhellung in bläulichem Licht. Schiebt man nun pa-

rallel MM eine empfindliche Gypsplatte ein, sodaß MM die Richtung der kleinen Elasticität ist, so werden die Felder AOD und BOC rot, die Felder AOB und DOC blau.

Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Biot an, daß das Alaunoktaöder aus zahllosen Oktaöderschichten bestehe, welche nicht in absoluter Berührung seien, und daß diese eine Wirkung hervorbrächten wie ein

<sup>1)</sup> Transactions of the R. Soc. of Edinburgh 1817, 8, I, 160.

<sup>2)</sup> Mémoire sur la polarisation lamellaire 1841.

Glasplattensatz. Biot selbst gibt zu, daß diese Hypothese den Farbenwechsel beim Einschalten der Gypsplatte nicht zu erklären vermöge.

H. Marbach 1) bemerkt in bezug auf das optisch anomale Verhalten der Krystalle: »An sich scheint die polarisation lamellaire von untergeordneter Bedeutung zu sein; sie tritt als Wirkung einer Störung auf, welche eine Substanz in betreff ihres eigentlichen Gesetzes der Aggregation erleidet. Ich möchte es kaum bezweifeln, daß den Krystallen, welche diese Wirkung zeigen, entweder eine blätterige Structur zukommt, oder doppeltbrechende Schichten eingelagert sind, wenn es auch schwierig sein dürfte, mit Bestimmtheit die Lage und Structur dieser Schicht in jedem einzelnen Falle nachzuweisen«. »Wenn bei einer einfach brechenden Substanz eine derartige Schicht eingelagert ist, so genügt nicht die Annahme, daß dieselbe zwillingsartig, in Rücksicht ihrer Durchgänge gegen die umgebende Masse geneigt gestellt sei, indem der Brechungsexponent der Masse gleich dem der Schicht sein würde. Vielmehr muß man die Annahme machen, daß die Schicht eine doppeltbrechende sei. Es tritt vielleicht bei der Bildung größerer Krystalle durch den fortschreitenden Akt der Krystallisation eine Spannung der Teile ein, welche in bestimmten Schichten ihre größten Werte annimmt, und dort eine merkliche Doppelbrechung und damit eine Wirkung auf polarisiertes Licht bedingt« (S. 425).

E. Reusch<sup>2</sup>) hebt hervor, daß »alle Erscheinungen um so schöner und reiner auftreten; je weniger von den ohnehin unvollkommenen Durchgängen nach Oktaëderslächen zu sehen ist«. Er schließt sich der Erklärung von Marbach an und sucht dieselbe noch weiter zu begründen. Er schreibt: »Es scheint naturgemäß, anzunehmen, daß der Übergang in den festen Zustand kein plötzlicher sei, sondern daß die der Krystallsläche nächstanliegende Flüssigkeit gegen den Krystall hin aus Schichten von wachsendem Stoffgehalt bestehe. Nun gibt es Substanzen, welche bei Entfernung des Lösungsmittels eine erhebliche Contraction zeigen und hierdurch Flächen, an welche sie sich anlegen, in tangentielle Spannung versetzen.« »Und wenn dem so ist, so liegt allerdings im Akte der Krystallisation ein Antrieb zur Ablagerung der Moleküle unter tangentieller Spannung, sofern beim Wachsen des Krystalls eine demselben eben einverleibte Schicht ihren Rest des Lösungsmittels an die benachbarte Schicht nicht abgeben kann, ohne eine Tendenz zur Contraction.«

E. Mallard<sup>3</sup>) versucht, von der Tatsache ausgehend, daß eine Reihe von Substanzen bekannt sind, deren Krystallformen denjenigen eines an-

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. d. Phys. u. Chemie 1855, 94, 424.

<sup>2)</sup> Ebenda 1867, 132, 619.

<sup>3)</sup> Explication des phénomènes optiques anomaux, que présentent un grand nombre de substances cristallisées. Ann. des mines 4876, 10.

deren Systems sehr nahe stehen (Grenzformen, formes limites), die optischen Anomalien durch die Annahme zu erklären, daß die scheinbar einfachen Krystalle zusammengesetzt seien aus Individuen von verschiedener Stellung, deren Molekularstructur einer sogenannten forme limite entspreche. Speciell für den Alaun nimmt Mallard eine Zusammensetzung an aus acht Pyramiden mit hexagonaler Symmetrie, entsprechend den acht Oktaëderflächen, deren jede die Basis einer der Pyramiden bildet.

Demgegenüber wies F. Klocke<sup>1</sup>) nach, daß jeder Alaunkrystall, der überhaupt doppeltbrechend war, auch senkrecht zu den Oktaëderflächen betrachtet, ebenso starke und ebenso gesetzmäßige Doppelbrechung zeigte, als in den anderen Richtungen.

Klocke untersuchte zunächst Alaunkrystalle, bei welchen das Oktaëder die natürliche Umgrenzung bildete.

a) Eine parallel zu einer solchen Oktaëderfläche, welche beim Wachstum am Boden des Gefäßes gelegen hatte, geschliffene Platte zerfällt der

Fig. 2.

Regel nach in sechs Sectoren (Fig. 2), sobald sie zwischen gekreuzte Nicols gebracht wird. Schaltet man ein Gypsblättchen von Rot erster Ordnung ein, so nehmen die beiden Sectoren, durch welche die Richtung der kleineren Elasticität MM des Gypsblättchens der Länge nach hindurchgeht, ein Gelb der ersten Ordnung, die anderen Sectoren ein Blau oder Violett der zweiten Ordnung an. Die intensivste Färbung erhält jeder Sector, wenn die Elasticitätsaxen des Gypsblättchens senkrecht, resp.

parallel zu seiner Randkante sind. Das leuchtendste Gelb entsteht, wenn MM senkrecht zu dieser Kante steht, das intensivste Blau, wenn MM ihr parallel geht.

Denkt man sich die Substanz der Platte (aus Ammoniak-Thonerde-Alaun) innerhalb jedes Sectors in Streifen parallel den resp. Randkanten zerlegt, so verhalten sich die Streifen wie gespannt in ihrer Längsrichtung, wie sowohl Reusch als Klocke durch Druckversuche nachgewiesen haben. Der comprimierte Alaun verhält sich dabei wie gedrücktes Glas und muß deshalb wie dieses als optisch negativ bezeichnet werden.

Daß die Richtung der Spannung parallel den Randkanten des Oktaëders lag, fand übrigens Klocke nicht ohne Ausnahme; zuweilen fand er auch Krystalle, in welchen die Spannungsrichtung in jedem Sector einer Platte senkrecht zu der anliegenden Randkante war; bei ihnen ging nämlich MM nicht durch die gelben Sectoren, sondern durch die blauen. Hier müßte man nach obigem annehmen, daß anstatt einer Dehnung der Sec-

<sup>4)</sup> Über Doppelbrechung regulärer Krystalle. N. Jahrb. f. Min. usw. 1880, 1, 53 ff.

toren parallel den Randkanten im Gegenteil eine Zusammendrückung in dieser Richtung stattgefunden hätte.

Nicht immer zeigen die Platten eine völlige Regelmäßigkeit in der Ausbildung der Sectoren.

b) Wird eine Platte parallel einer randlichen Oktaëderfläche hergestellt, so fehlt das doppeltbrechende Feld, welches sich an die basische Oktaëderfläche anschließen sollte. Statt dessen befindet sich hier ein isotropes Feld.

Die Biot'sche Regel, daß die Krystalle des reinen Kali-Thonerde-Alauns stets isotrop seien, fand Klocke bestätigt, ebenso isotrop fand er auch die Krystalle des reinen Kali-Chrom-Alauns. Krystalle, welche aus isomorphen Mischungen verschiedener Alaunarten bestanden, fand er dagegen stets doppeltbrechend.

Außer oktaëdrischen Krystallen untersuchte Klocke auch solche Alaune, bei welchen der Würfel die natürliche Umgrenzung bildete. Die betreffenden Krystalle waren stets nur sehr klein ausgebildet. Die Würfelflächen zerfielen nach ihren Diagonalen in vier optische Felder. Die Erscheinung sieht zwar ganz so aus wie bei Schliffen von oktaëdrischen Krystallen nach den Würfelflächen, aber man muß bedenken, daß die Diagonalen in beiden Fällen um 45° gegeneinander gedreht sind.

Die Lage der optischen Elasticitätsaxen hängt also von der natürlichen äußeren Umgrenzung ab.

Klocke schließt sich der Erklärung von Marbach und Reusch an, daß die Ursache der Doppelbrechung auf Spannungen zurückzuführen sei, und sieht in seinen Beobachtungen eine Bestätigung derselben. Besonders betrachtet er als Stütze für die Anschauungen von Reusch die Tatsache, daß ein und dieselbe Substanz sowohl isotrop als doppeltbrechend vorkommen kann, ferner die Zunahme der Doppelbrechung von der Mitte nach der Oberfläche des Krystalls, endlich das Verhalten gepreßter Alaunplatten und die Überführung doppeltbrechender Stellen in isotrope durch Druck.

Gegen die Erklärung von Reusch, daß bei Krystallen in ähnlicher Weise wie bei Colloiden beim Festwerden Contractionen einträten, hat aber Klocke das Bedenken, daß bis jetzt keine weiteren Erscheinungen bekannt geworden seien, welche diese Annahme unterstützten; ferner spreche dagegen, daß es unerklärt bleibe, warum einzelne Individuen isotrop bleiben; während andere von derselben Größe doppeltbrechend werden, sowie der häufig vorkommende Wechsel isotroper und doppeltbrechender Stellen innerhalb eines und desselben Krystalles.

Die Frage nach der Ursache des Spannungszustandes betrachtet deshalb Klocke als eine noch offene.

R. Brauns<sup>1</sup>) fand die schon von Klocke beobachtete Tatsache, daß die reinen Alaune einfachbrechende Krystalle liefern, dagegen die isomorphen Mischungen derselben doppeltbrechende, an einer größeren Reihe von verschiedenen Alaunarten bestätigt. Seine Beobachtungen ergaben, daß die Mischkrystalle je zweier Componenten immer denselben optischen Charakter haben, einerlei in welchen Mengenverhältnissen diese zueinander stehen, und zwar findet er den optischen Charakter negativ in den Mischkrystallen von:

Ammoniak-Thonerde- + Kali-Thonerde-Alaun,

positiv in:

Ammoniak-Thonerde- + Kali-Eisen-Alaun
Kali-Thonerde- + Kali-Eisen-Alaun
Ammoniak-Thonerde- + Kali-Chrom-Alaun
Kali-Thonerde- + Kali-Chrom-Alaun
Kali-Eisen- + Kali-Chrom-Alaun

Fast gar keine Doppelbrechung findet er bei denjenigen Mischkrystallen, welche Thallium-Alaun enthalten.

Als Hauptergebnis seiner Untersuchung gibt Brauns an:

»Die Doppelbrechung ist secundär, sie »resultiert nicht aus ursprünglicher Anlage«, insofern als sie der Substanz an sich nicht zukommt; sie ist aber trotzdem ursprünglich, indem sie in dem Moment entstanden ist, in dem die Moleküle sich angelagert haben (S. 238). Je nachdem sie dies in dieser oder jener Weise tun, entsteht diese oder jene Form und mit ihr notwendig diese oder jene optische Structur.« Das verschiedene Verhalten der Krystalle gegen Druck je nach der Richtung ist ein »Beweis für die Annahme, daß innere Spannungen die Doppelbrechung hervorrufen, und diese ihrerseits durch den Eintritt der isomorphen, aber chemisch und physikalisch etwas verschiedenen Substanz entstehen, vielleicht, weil das Ausdehnungsvermögen der isomorphen Körper verschieden ist« (S. 357).

In einer früheren Notiz<sup>2</sup>) ging ich von der Voraussetzung aus, daß die beiden Mischungscomponenten abwechselnde Schichten bilden, und daß hierdurch die Richtungen, welche einer Schichtung parallel gehen, in Gegensatz treten mit denjenigen, an sich zu jenen gleichwertigen, welche aber die Schichtung kreuzen. Infolgedessen müssen die Molekülgruppierungen eine entsprechende Abweichung von der regulären Symmetrie besitzen.

<sup>4)</sup> Ȇber die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär krystallisierender Salze«. N. Jahrb. f. Min. usw. 4883, 2, 404 und »Die optischen Anomalien der Krystalle« 4891, S. 228 ff.

<sup>2)</sup> J. Beckenkamp, Die Anomalien von Alaun und Topas. Diese Zeitschr. 1908,  $\bf 44,\ 363.$ 

Nun haben die Alaune die größte optische Elasticität teils parallel, teils senkrecht zur Oktaëderkante. Man müßte dementsprechend etwa annehmen, daß die einen eine Lamellierung parallel, die anderen eine solche senkrecht zu dieser Kante besäßen.

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften führte $^1$ ) zu dem Resultate, daß es richtiger ist, statt von Lamellen von linearen Fasern auszugehen. Bei den Alaunen müßte man entsprechend in jedem Sector eine bevorzugte Faserrichtung erster Ordnung nach den Oktaëderkanten g, außerdem eine bevorzugte Richtung zweiter Ordnung in der Richtung der Höhenlinien l der Oktaëderflächen annehmen. Neuere experimentelle Untersuchungen sprechen jedoch zugunsten einer anderen Erklärung.

#### 2. Neue Beobachtungen.

Läßt man etwa eine Mischung von  $NH_4Al$ -Alaunlösung mit KCr-Alaunlösung auf einer Glasplatte verdampfen, so beobachtet man ein ausgezeichnetes Fasersystem. Helle Fasern bilden lange, durchgehende Linien und senkrecht zu diesen bildet ein System kleiner Fasern die Ausfüllung der Zwischenräume. In diesem letzteren sieht man auch kleine grüne Kryställchen, während ein großer Teil der grünen Masse an den Rand verschoben wurde. Innerhalb des Systems von Fasern liegen größere Krystalle mit Oktaëderslächen als Basis, umgeben von einem Krystall- und faserfreien Hof. Ich möchte die großen Fasern als solche erster Ordnung bezeichnen; sie stellen völlig oder fast reinen  $NH_4Al$ -Alaun dar; auch die Fasern zweiter Ordnung sind zum Teil wohl nur  $NH_4Al$ -Alaun, aber neben ihnen scheidet sich auch der KCr-Alaun aus.

Ähnliche Faserbildungen geben auch die übrigen Alaune, aber in verschiedenem Grade.

Ich nehme an, daß auch bei den Krystallen ähnliche submikroskopische Faserbildungen bestehen. Die einer oktaëdrischen Anwachspyramide angehörige Faser setzt sich zum Teil auch in das Gebiet der benachbarten Pyramiden fort. Lagern sich z. B. über einer Oktaëderfläche x schichtenweise abwechselnd miteinander die Componenten a und b einer isomorphen Mischung ab, so setzen sich einzelne dieser Schichten auch in die benachbarte Anwachspyramide über der Oktaëderfläche y fort und bilden auf dieser Streifen parallel zur Combinationskante von x und y. Ebenso finden wir auf der Oktaëderfläche x Streifen, welche von der Schichtung über y herrühren.

Für diese etwas complicierte Deutung spricht die Beobachtung Klockes, daß Sectoren, welche an Flächen anstoßen, über welchen keine Ablagerung erfolgen konnte, isotrop sind (S. 69).

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1910, 48, 435 ff.

Nehmen wir an, die Streifen der Componente a scheiden sich früher aus als die Componente b, es bilde also die Componente gewissermaßen ein Gerüst innerhalb des Krystalls, und setzen wie ferner voraus, das Gerüst sei absolut starr, dann muß die Componente b sich dem Molekularbau von a anpassen. Sind die Molekularabstände der Ausfüllungsmasse b größer als die des Gerüstes a, dann muß b comprimiert erscheinen a): sind dagegen die Molekularabstände von a kleiner als die von a, dann erscheint a gedehnt.

Ist andererseits das Gerüst  $\alpha$  gegenüber der Ausfüllungsmasse b nicht starr und überwiegt die Wirkung der Ausfüllungsmasse b auf das Gerüst a, dann treten die umgekehrten Erscheinungen ein, als im vorigen Falle. Je nach der Menge der Ausfüllungsmasse b muß dann Druck oder Dehnung überwiegen.

Herr Dr. Heimbucher stellte in meinem Auftrage eine größere Reihe von verschiedenen Alaunarten dar, deren optische Untersuchung nachstehende Resultate ergab:

- 1. Daß sich die Masse b in die von a gelassenen Zwischenräume gewissermaßen hineinzwängt, findet ein Analogon in den bekannten Näpfchenformen, welche viele Krystalle, auch Alaune, auf der Lagerfläche zeigen. Findet ein Molekül der seitlichen Randfläche eines Krystalls noch eben Platz über dem Boden der Krystallsierschale, so muß dasselbe nach der Ablagerung ein Bestreben haben, von seinen Nachbarn sich weiter zu entfernen; tritt während der Anlagerung eine Beschleunigung der Bewegung der Atombestandteile und somit eine Verkürzung der Längen der erzeugten stehenden Wellen, also auch des »freien« Atomabstandes ein, so findet nach erfolgter Anlagerung des Moleküls wieder eine Vergrößerung der Wellenlänge statt. Falls die Änderung des freien Atomabstandes nicht durch eine entgegengesetzte Änderung des »Atomkernes« völlig aufgehoben wird, erleiden somit die Schichten nachträglich keine Contraction wie Marbach annimmt, sondern eine Dilatation; da die Dilatation bei mehreren Schichten gleichzeitig stattfindet, so ist damit eine nicht unbeträchtliche Energieentwickelung verbunden.
- 2) Brauns gibt die Mischung von  $NH_4Al$ -Alaun + KFe-Alaun als optisch + an; nun ist aber zu bedenken, daß infolge der Dissociation bei der angegebenen Mischung in der Lösung vier verschiedene Alaune vorhanden sind: 4)  $NH_4Al$ -Alaun, 2)  $NH_4Fe$ -

$$KCr\text{-Alaun} + KAl\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + KAl\text{-Alaun} - NH_4Cr\text{-Alaun} + KAl\text{-Alaun} - NH_4Al > - NH_4Al > - NH_4Al > - NH_4Al > - NH_4Al > - NH_4Al > - NH_4Al > - NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Cr\text{-Alaun} + NH_4Fe > NH_4Fe > NH_4Fe > NH_4Fe > NH_4Fe > NH_4Fe > NH_4Fe > NH_4Fe\text{-Alaun} + NH_4Fe\text{-Alaun} + NH_4Fe\text{-Alaun} + NH_4Al\text{-Alaun} + NH_4Al\text{$$

Die vorstehende Tabelle enthält eine Bestätigung der schon von den früheren Autoren erwähnten Beobachtung, daß die reinen Alaune optisch isotrop sind.

Unabhängigkeit des Charakters der Doppelbrechung vom Mischungsverhältnis ergibt sich nicht bei allen Mischungen.

Nach Soret¹) besitzen die Alaune  $M_2'SO_4$ ,  $M_2'''(SO_4)_3 + 24$  aq folgende Molekularvolumina:

$$M^{\prime\prime\prime}=Al$$
 $M^{\prime\prime}=K~546,9,~NH_4~555,9,~Tl~556,6,~Rb~562,2,~Cs~579,2$ 
 $M^{\prime\prime\prime}=Cr$ 
 $M^{\prime\prime}=K~550,8,~NH_4~557,6,~Tl~557,7,~Rb~561,7,~Cs~581,8$ 
 $M^{\prime\prime\prime}=Fe$ 
 $M^{\prime}=K~?~NH_4~562,8,~Tl~560,2,~Rb~573,3,~Cs~579,3$ 

Bezüglich der Löslichkeit der Alaune gibt J. Locke<sup>2</sup>) an:

»Je höher das Atomgewicht eines einwertigen Metalls, um so weniger löslich ist sein Alaun mit einem gegebenen dreiwertigen Metall.

Die Löslichkeit der Alaune wächst stetig vom Al- bis zum In-Alaun,

Alaun, 3) KAl-Alaun, 4) KFe-Alaun. Von diesen ist die isomorphe Mischung von  $NH_4Al$ -Alaun + KAl-Alaun optisch —, optisch-positiver Charakter kann aber bei höherem Fe-Gehalt eintreten.

<sup>1)</sup> Arzruni, Physik. Chemie der Krystalle 1893, S. 130.

<sup>2)</sup> Ȇber das periodische System und die Eigenschaften der unorganischen Verbindungen«. Americ. Chem. Journ. 4901, 26, 166.

d. h. mit steigendem Atomgewicht. « Nach Gmelin-Kraut sind die Cr-Alaune etwa drei- bis viermal, die Fe-Alaune etwa fünf- bis sechsmal so leicht löslich als die Al-Alaune.

Nach Locke ist der  $NH_4Al$ -Alaun, der in bezug auf sein übriges Verhalten stets zwischen dem K-Alaun und dem kb-Alaun steht, etwas leichter löslich als der KAl-Alaun, während Poggiale und andere das umgekehrte Verhalten angeben.

Setzen wir  $N_x=\frac{A}{n}$ , wobei A das Atomgewicht, n die Reihennummer des periodischen Systems (von der Reihe des Na beginnend) bezeichnet, welcher das Atom angehört, so ist:

 $egin{array}{lll} N_{Na} &=& 23,05 \\ N_{K} &=& 19,57 \\ N_{NH_4} &=& 20,08 \ ^{1}) \\ N_{Rb} &=& 21,35 \\ N_{Cs} &=& 22,17 \\ N_{Th} &=& 23,25. \\ \end{array}$ 

Da der Wert  $N_x$  im umgekehrten Verhältnis der freien Atomabstände steht, so wächst hiernach die Löslichkeit mit dem freien Atomabstande. Bei  $NH_4Al$ -Alaun ist die Löslichkeit fraglich.

Mag die Ausscheidung aus einer isomorphen Mischung nach dem Grade der Löslichkeit erfolgen oder nicht, so ist beim  $NH_4Al$ -Alaun noch ein anderer Umstand von Bedeutung. Die Beobachtung ergibt bei diesem Alaun eine viel größere Neigung zur Bildung von Fasern als beim KAl-Alaun und man darf deshalb wohl annehmen, daß er sich zuerst als Gerüst ausscheidet. Nun ist ferner das Molekularvolumen des KAl-Alauns etwas geringer als das des  $NH_4Al$ -Alauns. Nehmen wir den Widerstand des Gerüstes als sehr groß an, dann muß die Ausfüllungsmasse senkrecht zu den Fasern gedehnt, in der Richtung der Faser comprimiert erscheinen. Der  $NH_4Al$ -Alaun + KAl-Alaun erhält dann optisch negativen Charakter.

Auch aus der Mischung von  $NH_4Al$ -Alaun + KCr-Alaun muß  $NH_4Al$ -Alaun das Gerüst bilden, wie auch die directen Beobachtungen ergeben. Das Molekularvolumen von KCr-Alaun ist ebenfalls geringer als das des  $NH_4Al$ -Alauns, daher ist der aus diesen Componenten gemischte Alaun optisch —; dagegen überwiegt bei einem Überschuß von KCr-Alaun die Wirkung der Füllmasse auf das Gerüst und der gemischte Alaun ist dann optisch +.

Der optische Charakter gemischter Alaune von oktaëdrischer Ausbildung wird somit durch zwei Fasersysteme bestimmt. Das System erster Ordnung geht parallel zur Oktaëderkante g; es besteht aus dem zuerst ausgeschie-

<sup>1)</sup> Bei  $NH_4$  ist  $A_{NH_4} = A_N - 4A_H$  und  $n = \frac{1}{2}$  gesetzt.

denen »Gerüst« und gehört zur Anwachspyramide der benachbarten Oktaëderfläche. Die Fasern zweiter Ordnung gehen parallel zur Höhenlinie l der Oktaëderfläche; sie werden von der später ausgeschiedenen
»Füllmasse« gebildet und gehören zu der Anwachspyramide derjenigen
Oktaëderfläche, welcher der untersuchte Schliff parallel geht. Überwiegt
die Druck- oder Zugwirkung der ersteren, dann erscheint der Krystall
optisch positiv oder negativ, je nachdem das Molekularvolumen derjenigen
Mischungscomponente, aus welcher die Fasern zweiter Ordnung im wesentlichen bestehen, größer oder kleiner ist als das der Fasern erster Ordnung.
Überwiegt der Einfluß der Fasern zweiter Ordnung, so ist der optische
Charakter des Krystalls jedesmal umgekehrt wie im vorigen Falle.

Die Alaune gehören ohne Frage zu den Krystallen des oktaëdrischen Systems. Die Atomgewichte von O und S stehen annähernd in dem einfachen Verhältnisse 4:2; die von Al und O annähernd im Verhältnisse 4:tg 30°. Für K ist  $N_K=49,57$ , für  $NH_4$  ist  $N_{NH_4}=20,08$ , beide stehen zu  $A_0$  annähernd im Verhältnisse 4:5; und zwar liegt der genaue Wert von N bei K ebensoviel unterhalb  $\frac{5}{4}A_0$ , wie für  $NH_4$  oberhalb. Solche paarige Elemente kommen häufiger vor 1).

Infolge der Zugehörigkeit der Alaune zu dem oktaëdrischen Systeme sind die Oktaëderkante g und die leucitoëdrischen Axen l die Hauptwachstumsrichtungen; bei den kubischen Alaunen scheinen jedoch an deren Stelle die Würfelkanten zu treten  $^2$ ).

<sup>4)</sup> Vergl. J. Beckenkamp, »Grundzüge einer kinetischen Krystalltheorie«. Sitz.-Ber. der phys.-med. Ges. zu Würzburg 1911, S. 111 (Sep.-Abdr. S. 37), die Reihe des Natriums.

<sup>2)</sup> Bezüglich des Zusammenhanges der Flächen eines Krystalls mit den Hauptwachstumsrichtungen vergl. die Ableitung der Flächen des Quarzes. Diese Zeitschr. 1910, 47, 41.

# XXIX. Über die Krystallformen der äthan- und bromäthansulfonsauren Salze.

Von

K. Bleicher in München.

(Mit 47 Textfiguren.)

Die Salze der symmetrischen Aethandisulfonsäure  $(CH_2\,.\,SO_3H)_2$  zeichnen sich durch ihr gutes Krystallisationsvermögen aus.

Von den Salzen der Alkaligruppe krystallisieren das Kaliumäthandisulfonat und das Ammoniumäthandisulfonat wasserfrei und zwar in monokliner Krystallform. Beide sind miteinander isomorph. Das Natriumäthandisulfonat enthält 2 Mol. Krystallwasser und ist dimorph. Beide Formen gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Ihr Umwandlungspunkt liegt etwa bei 45°. Das angebliche Natriumäthandisulfonat-Dihydrat, das von Buff im Jahre 4868 dargestellt und von Groth gemessen und veröffentlicht¹) wurde, zeigt mit keiner der beiden Formen Übereinstimmung. Auch konnte aus bromwasserstoffsaurer Lösung kein wasserfreies Natriumsalz erhalten werden, wie es Buff dargestellt haben will. Das Lithiumäthandisulfonat-Dihydrat krystallisiert ebenfalls monoklin, ist aber mit dem Natriumsalz nicht isomorph.

Während das Natriumsalz mit dem Lithiumsalz keine Doppelsalze bildet, gibt das Natriumsalz einerseits und das Lithiumsalz andererseits sowohl mit dem Kaliumsalz als auch mit dem Ammoniumsalz Doppelsalze, die aber alle verschiedene Zusammensetzung zeigen. Das monokline Natrium-Ammoniumdoppelsalz ist wasserfrei und enthält die beiden Alkalien im Verhältnis von  $Na: NH_4 = 2:4$ . Es zeigt in seinen Krystallwinkeln große

<sup>1)</sup> Chemische Krystallographie von P. Groth, III. Teil, S. 419, 123-124.

Ähnlichkeit mit den wasserfreien einfachen Alkalisalzen. Das wasserfreie monokline Lithium-Ammonium doppelsalz enthält  $Li: NH_4 = 1:1$ . Das Natrium-Kaliumdoppelsalz krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser im Verhältnis von Na: K = 1:1 und gehört dem rhombischen Krystallsystem an. Sein Axenverhältnis nähert sich sehr dem vom A-Natriumsalz. Das Lithium-Kaliumdoppelsalz endlich im Verhältnis von Li: K = 4:1 krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser in monokliner Form.

Von den Erdalkalisalzen sind wasserfrei das in der Wärme auskrystallisierende Baryumäthandisulfonat und das Calciumäthandisulfonat. Beide sind rhombisch und wahrscheinlich miteinander isomorph. Da das Calciumsalz wegen seiner geringen Löslichkeit nur ganz kleine Krystalle lieferte, an denen noch dazu nur die 3 Pinakoide beobachtet werden konnten, so konnte kein Axenverhältnis aufgestellt werden. In der Kälte krystallisiert aus der wässerigen Baryumsalzlösung das rhombische Baryumäthandisulfonat-Monohydrat aus. Davon existiert noch eine zweite monokline Form, die aber nur in isomorpher Mischung mit dem Strontiumsalz vorkommt. Das Strontiumäthandisulfonat-Monohydrat zeichnet sich durch seinen Trimorphismus aus. Aus der wässerigen Salzlösung erhält man zwei verschiedene, monokline Formen, deren Umwandlungspunkt bei etwa 600 liegt. Die dritte, rhombische Form existiert nur in isomorpher Mischung mit dem Baryumsalz. Läßt man nämlich aus einer mit Baryum- und Strontiumsalz gesättigten, wässerigen Lösung in der Kälte sich Krystalle bilden, so entstehen rhombische Mischkrystalle von der Form des Baryumsalzes. Enthalten diese Mischkrystalle sehr viel Strontiumsalz, so werden sie, wahrscheinlich infolge von Umlagerung, sehr rasch trüb. In der Wärme krystallisieren monokline Mischkrystalle aus, die die Form des unterhalb 60° auskrystallisierenden Strontiumsalzes zeigen.

Von den Metallsalzen krystallisieren mit 2 Mol. Krystallwasser das Cadmiumäthandisulfonat-Dihydrat und das Zinkäthandisulfonat-Dihydrat in trikliner Form. Beide sind miteinander isomorph. Vom Zinksalz konnte das Axenverhältnis nicht bestimmt werden, da es nur in dünntafeligen Krystallen vorkommt, die noch dazu aus Zwillingslamellen zusammengesetzt sind. Aus der wässerigen Lösung des Zinksalzes erhält man oberhalb 250 das trikline Zinkäthandisulfonat-Trihydrat. Die beiden Tetrahydrate, das Cupriäthandisulfonat-Tetrahydrat und das Magnesiumäthandisulfonat-Tetrahydrat krystallisieren ebenfalls triklin und sind miteinander isomorph. Vom Magnesiumsalz existiert noch das aus seiner wässerigen Lösung unterhalb etwa 400 auskrystallisierende Magnesiumäthandisulfonat-Oktohydrat. Es gehört dem rhombischen System an. Da es an der Luft sofort verwittert, konnten keine Winkel gemessen werden.

#### 1. Salze der Alkaligruppe.

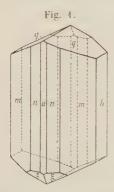
Natriumäthandisulfonat-Dihydrat  $(CH_2SO_3)_2Na_2 + 2H_2O$ .

A-Salz (oberhalb 450 auskrystallisierend).

Spec. Gewicht<sup>1</sup>) == 4,939;  $V^2$ ) == 439,25.

Monoklin. ` 
$$a:b:c=0.7893:4:0.4624; \ \beta=94°34'.$$
  
 $\chi=5.7253; \ \psi=7.2537; \ \omega=3.3544.$ 

Die häufigste Combination ist m {110}, q {011}, b {010}; letztere Fläche nur schmal; die Krystalle sind nach der e-Axe prismatisch gestreckt



(Fig. 4), häufig tafelig nach m(140), seltener nach  $b\{010\}$ . Manchmal treten nur  $m\{110\}$  und  $q\{014\}$  auf, wobei beide Flächenarten gleichmäßig ausgebildet sind. Dadurch entstehen pseudooktaëdrische Formen. Seltener und nur klein ausgebildet treten die Flächen  $n\{210\}$ ,  $\xi\{\overline{2}14\}$  auf, sehr selten  $a\{100\}$ . Zwillinge sind sehr selten. Zwillingsebene senkrecht zur c-Axe, wobei der eine Krystall gegen den andern um  $480^\circ$  um die c-Axe gedreht erscheint. In wässeriger Lösung beträgt der Umwandlungspunkt ungefähr  $45^\circ$ . Dieser wird aber bei Anwesenheit von NaBr um mehrere Grade herabgedrückt. Bei

Gegenwart von Lithiumäthandisulfonat krystallisiert stets das A-Salz aus, auch wenn die Lösung unter 0° abgekühlt wird.

	Berechnet:	Beobac	htet:
$m: m = (110): (1\overline{1}0) =$		*760	34'
$m: \alpha = (110): (100)$	38047'	38	20
m:b = (110):(010)	54 53	54	40
q:b=(011):(010)	65 44	65	12
q:q=(011):(011)	manus.	*49	38
q: a = (011): (100)	88 35	88	35
$\xi : q = (\bar{2}11) : (011)$	47 35	47	6
$\xi : a = (21\overline{1}) : (100)$	43 50	4.4	24
m:q = (110):(011)	spensor-in-	*73	46
$\xi: q = (\bar{2}\bar{1}4): (014)$	64 30	64	12
$\xi: m = (21\overline{1}): (110)$	41 44	4.1	<b>5</b> 3
$q:m'=(011):(\overline{1}10)$	76 5	76	20
m:n = (440):(240)	16 17	16	26
$n: n = (210): (2\overline{1}0)$	44 0	. 44	2

<sup>4)</sup> Das specifische Gewicht wurde mit der Westphal'schen Wage bestimmt.

<sup>2)</sup> Unter » V« ist das Äquivalentvolumen zu verstehen.

	Berechnet:	Beobachtet
n:q=(210):(011)	= 79037'	790 45'
$n:'q=(210):(0\overline{1}1)$	82 17	82 25
$\xi : n = (21\overline{1}) : (210)$	38 57	39 40
$\xi: n = (2\overline{11}): (210)$	56 57	56 40
$\xi : m = (2\overline{1}\overline{1}) : (110)$	67 17	67 30
$\xi:b=(\bar{2}11):(010)$	73 5	73 3
$\xi : \xi = (21\overline{1}) : (2\overline{1}\overline{1})$	33 50	33 53

Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  deutlich.

Optische Axenebene 1)  $\perp$  zu  $b\{010\}$ ,  $\perp$  zur Kante  $(011:01\overline{1})$ . Die Normale zur Kante  $[014:0\overline{1}4]$  ist spitze Bisectrix; optischer Axenwinkel sehr groß. Auf (110) Auslöschungsschiefe  $34^{\circ}$  zur Kante  $110:4\overline{1}0$ .

Spec. Gewicht = 1,880; V = 143,62.

Monoklin. 
$$a:b:c=2,2269:1:1,3633;$$
  
 $\beta=96^{\circ}38'.$ 

$$\chi = 8,0720; \ \psi = 3,6248; \ \omega = 4,9417.$$

An den nach  $r\{101\}$  tafeligen Krystallen treten noch die Flächen  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ , selten  $e\{10\overline{1}\}$  auf (Fig. 2).



	Berechnet:	Beobachtet
a:r = (100):(101)	-	*53046'
$r : \varrho' = (101) : (\overline{1}01)$		*62 48
$\varrho : a = (10\overline{1}) : (100)$	63026'	63 28
$m: m' = (440): (\overline{4}40)$	_	*48 40
m:a = (110):(100)	65 40	65 39
m:r = (110):(101)	76 0	75 53
$m: \rho = (110): (101)$	79 23	79 28

Optische Axenebene  $b\{040\}$ ; die spitze Bisectrix bildet mit der Normale zu  $\{400\}$  nach unten einen Winkel von 25°. Scheinbarer optischer Axenwinkel 20°. Auf (400) Austritt beider optischer Axen.

Lithiumäthandisulfonat-Dihydrat  $(CH_2SO_3)_2Li_2 + 2H_2O$ .

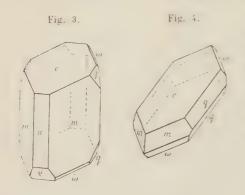
Spec. Gewicht = 1.817; V = 131.98.

Monoklin. 
$$a:b:c=4,5747:1:2,5939; \ \beta=444°7'.$$
  
 $\chi=5,4438; \ \psi=3,2536; \ \omega=8,4396.$ 

Die in der Kälte gebildeten Krystalle unterscheiden sich in der Form bedeutend von den in der Wärme entstandenen. Die häufigste Combination

<sup>1)</sup> Die optische Orientierung bezieht sich immer auf Natriumlicht.

der ersteren (Fig. 3) ist  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ , seltener und nur untergeordnet  $g\{\overline{1}01\}$ , sehr selten  $g\{011\}$  und  $\omega\{\overline{1}12\}$ . In der Wärme treten



auf c {001}, q {011},  $\omega$  {112}, m {110}, sehr selten a {100}; diese Krystalle (Fig. 4) sind prismatisch gestreckt nach der Kante [011:001], wobei sie meist tafelförmig nach c sind. Zwillinge häufig. Zwillingsebene (110), wobei der eine Krystall gegen den anderen um die Normale zu (110) um 180° gedreht erscheint. Dadurch, daß sie nach (001) tafelig sind, entstehen schwalbenschwanzartige Formen.

	Berechnet:	Beobachtet:
a:c = (100):(001) =	= -	*68053'
$c : \varrho' = (001) : (101)$		*73 37
$\varrho : \alpha = (10\overline{4}) : (100)$	37030'	37 30
a: m = (100): (110)	56 44	56 43
$m: m' = (110): (\overline{1}10)$		*66 32
a:q=(100):(011)	82 2	81 54
$q:m'=(011):(\overline{1}10)$	45 43	45 50
c: m = (001): (110)	78 36	78 35
$\omega' : c = (\overline{1}12) : (001)$	63 40	63 30
$\omega : m = (11\overline{2}) : (110)$	38 14	37 54
c:q=(001):(011)	67 33	67 33
$q : q = (011) : (01\overline{1})$	44 54	44 50
q: m = (011): (110)	31 59	34 54
$\omega': q = (\overline{1}12): (011)$	28 54	28 52
$\omega : \varrho = (44\overline{2}) : (40\overline{1})$	54 55	55 3
$\varrho : m = (10\overline{1}) : (110)$	64 12	64 15
$\omega:\omega = (11\overline{2}):(1\overline{1}\overline{2})$	99 8	99 35

Spaltbarkeit nach  $\{001\}$  und  $\{100\}$  gut; nach m undeutlich.

Optische Axenebene  $\bot$   $b\{010\}$ ; spitze Bisectrix  $8^{\circ}$  zur Normale zu  $\{100\}$  nach unten geneigt. Auslöschungsschiefe auf  $140:13^{\circ}$  zur Kante (140:100).

## Kaliumäthandisulfonat $(CH_2SO_3)_2K_2$ .

Spec. Gewicht = 2,221; V = 119,76. Monoklin. a:b:c = 1,2594:1:0.5816:

Monoklin.  $a:b:c=4,2594:4:0,5846;\ \beta=426^{\circ}48'.$  $\chi=7,4002;\ \psi=5,8759;\ \omega=3,4475.$ 

Fig. 5.

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $l\{320\}$ , letztere Fläche nur sehr schmal; seltener und ebenfalls schmal  $n\{310\}$ ; sehr selten und

untergeordnet  $\varrho\{101\}$ . Die Krystalle sind entweder tafelig nach  $b\{010\}$  (Fig. 5); dann treten nur die Prismenflächen  $m\{110\}$  und  $l\{320\}$  auf; oder sie sind prismatisch nach der e-Axe, dann treten noch  $n\{310\}$  und ferner eine Reihe weiterer, nur ganz schmal ausgebildeter Prismenflächen auf.

В	erechnet:	Beobachtet:
$q:q=(011):(0\overline{1}1)=$		*50014'
q:b=(014):(010)	64053'	64 53
b: m = (010): (110)		*44 35
m: l = (110): (320)	44 49	11 20
l:n = (320):(310)	15 25	45 20
n:n = (310):(310)	37 22	37 50
q: m = (011): (110)		*47 16
q:'m=(011):(110)	85 45	85 36
$l: l = (320): (3\overline{2}0)$	68 12	68 7
q:l=(011):(320)	47 1	
q:n=(011):(310)	50 56	
$\varrho': q = (\overline{1}01): (011)$	77 16	78 0 ca.

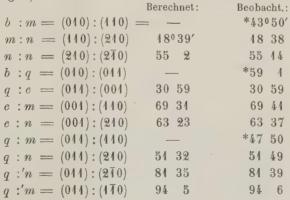
Optische Axenebene b {010}; Spaltbarkeit nach (011) undeutlich.

### Ammoniumäthandisulfonat $(CH_2SO_3)_2(NH_4)_2$ .

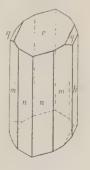
Spec. Gewicht = 1,770; V = 126,56.

Monoklin.  $a:b:c=1,1647:1:0,6959;\ \beta=1200.21'.$  $\chi=6,5877;\ \psi=5,6560;\ \omega=3,9360.$ 

Gewöhnliche Combination:  $e\{004\}$ ,  $m\{440\}$ , schmal  $n\{240\}$ ,  $b\{040\}$ ; selten  $q\{014\}$ ; prismatisch nach der c-Axe (Fig. 6).





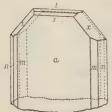


Spaltbarkeit nach (011) undeutlich.

Optische Axenebene b {010}; auf c {001} tritt eine optische Axe aus, die mit der Normale zu c einen Winkel von  $37^{\circ}$  nach oben einschließt.

Natriumkaliumäthandisulfonat-Dihydrat  $(CH_2SO_3)_2NaK + 2H_2O$ .

Fig. 7.



Spec. Gewicht = 1,947; V = 146,89.

Rhombisch.

$$a:b:c=0.7467:1:0.5563.$$
  
 $\chi=5.2803; \ \psi=7.0715; \ \omega=3.9339.$ 

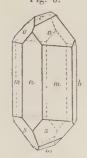
Die nach  $a\{400\}$  dünntafeligen Krystalle zeigen  $m\{140\}$ ,  $n\{420\}$  schmal,  $x\{424\}$ ,  $s\{402\}$ ; selten und untergeordnet  $t\{404\}$  (Fig. 7).

	- Line	Berechnet:	Beobachtet:
и	: m = (100) : (110) =		*36045'
m	: n = (110) : (120)	19027'	49 26
n	$: n' = (120) : (\overline{1}20)$	67 36	67 36
S	: a = (102) : (100)	69 34	69 25
S	: t = (102) : (104)	9 53	9 50
t	$: t = (104) : (\overline{1}04)$	24 6	24 24
x	: n = (121) : (120)	36 27	36 47
x	: a = (121) : (100)		*63 25
x	$: x' = (121) : (\overline{1}21)$	53 10	53 6
x	: m = (121) : (110)	40 40	40 32
x	$: x = (121) : (1\overline{2}1)$	82 58	83 12
x	: s = (121) : (102)	44 1	44 6
S	: m = (102) : (110)	73 45	73 47
S	: n = (102) : (120)	78 48	78 53

Spaltbarkeit nach  $s\{102\}$  undeutlich.

Optische Axenebene wahrscheinlich  $a\{100\}$ .

Fig. 8.



### ${\bf Dinatrium ammonium \"{a}th and is ulfon at}$

 $(CH_2SO_3)_6Na_4(NH_4)_2$ .

Spec. Gewicht = 1,8915; V = 122,13. Monoklin.

$$a:b:c=1,5637:1:0,5906; \ \beta=101017'.$$
  
 $\chi=8,0188; \ \psi=5,1280; \ \omega=3,0286.$ 

Die nach der c-Axe langprismatischen Krystalle zeigen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ , nicht so häufig und klein ausgebildet  $o\{121\}$ ,  $s\{\overline{3}21\}$ ; sehr klein  $\omega\{\overline{11}1\}$ ; nie wurde die entsprechende Fläche  $\{\overline{1}11\}$ 

beobachtet, obwohl Ätzfiguren keinerlei Asymmetrie zeigten (Fig. 8).

	Berechnet:	Beoba	chtet
a:c=(100):(001)		*780	43'
b: m = (010): (110)	330 7'	33	8
$m: \alpha = (110):(100)$	·	*56	53
a:o = (100):(121)	69 18	69	17
$o:s'=(121):(\overline{3}21)$	52 25	52	22
s:a=(327):(100)	58 17	58	25
m:c = (110):(001)	83 52	83	52
$c:p'=(001):(\overline{1}11)$		*36	35
$p: m = (11\overline{1}): (110)$	59 33	59	30
m:o = (110):(121)	37 42	37	42
$s: m = (32\overline{1}): (110)$	33 47	. 33	50
b:o=(010):(121)	44 26	44	27
$o:o=(121):(1\bar{2}1)$	94 8 -	94	10
$b : s' = (010) : (\overline{3}21)$	49 34	49	25
$s: s = (\bar{3}21): (\bar{3}\bar{2}1)$	80 58	80	58
$\omega:b=(11\overline{1}):(010)$	59 54	59	59
$\omega : a = (11\overline{1}) : (100)$	80 55	80	55
$\omega' : m = (\overline{1}11) : (110)$	70 28	. 70	28
$\omega': o = (\overline{1}11): (121)$	35 45	35	16
$\omega : s = (11\overline{1}) : (32\overline{1})$	28 48	28	45
o:c=(121):(001)	48 33	48	36
$o: m' = (121): (\overline{1}10)$	66 6	66	2
$s': c = (\overline{3}21):(001)$	64 8	64	5
$s': m = (\overline{3}24): (110)$	75 8	75	5
, , , ,			

Spaltbarkeit nach (100) vollkommen.

Optische Axenebene  $\bot$  zu  $b\{010\}$ ,  $\bot$  zu  $c\{001\}$ ; Normale zu e ist stumpfe Bisectrix.

Lithi umkaliumathandisulfonat-Monohydrat  $(CH_2SO_3)_2Li, K+4H_2O.$ 

Spec. Gewicht = 4,874; V = 434,40.

Monoklin.

 $a:b:c=1,2401:1:1,2753;\ \beta=104^{\circ}41'.$   $\chi=5,5138;\ \psi=4,4462;\ \omega=5,6703.$ 

Häufigste Combination:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{001\}$ , seltener und untergeordnet  $e\{101\}$ ; sehr selten  $e\{011\}$  (Fig. 9).

,	′		Berechnet:	Beobachtet:
a	: m =	(100):(110)		*50011'
m	: m' =	$(110): (\overline{1}10)$	79038'	79 38
a	: c =	(100):(001)	-	*75 19

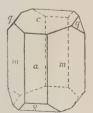


Fig. 9.

				Berec	hnet:	Beoba	chte	t:
c	: e'	=	$(001): (\overline{1}01)$		norm	*520	3'	
Q	: a	=	$(10\overline{1}):(100)$	520	38'	52	37	
m	: q	=	(440):(014)	46	10	46	19	
q	: Q'		$(044):(\overline{4}04)$	66	42	66	36	
Q	: m	=	$(40\overline{4}):(440)$	67	8	67	6	
c	: m	_	(004):(440)	80	40	80	40	
c	: q		(001):(011)	50	58	51	30	ca.
q	: a		(011):(100)	80	49	80	44	
q	: m'	=	$(011): (\overline{1}10)$	60	22	60	35	

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  gut.

Optische Axenebene  $b\{040\}$ ; spitze Bisectrix ist gegen die Normale zu  $c\{004\}$  41° nach vorn geneigt. Scheinbarer optischer Axenwinkel 82°.

Auf  $e\{004\}$  tritt also eine optische Axe senkrecht aus. Auslöschungsschiefe auf (440) beträgt 210 gegen die Kante (440): (400).



Lithiumammoniumäthandisulfonat  $(CH_2SO_3)_2Li, NH_4$ . Spec. Gewicht = 1,768; V = 120,48. Monoklin.

$$a:b:c=0.7627:1:0.7799; \quad \beta=96°46'. \ \chi=4.4895; \quad \psi=5.8863; \quad \omega=4.5908.$$

Die nach der c-Axe prismatischen Krystalle zeigen  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ , seltener und sehr klein  $x\{121\}$ ,  $\xi\{\overline{1}12\}$  (Fig. 10).

, , , , , , ,	Berechnet:	Beobachtet:
b: m = (010): (110)		*52052'
$m: m = (110): (1\overline{1}0)$	74016'	74 17
b:q=(010):(011)	Share	*52 15
$q:q=(011):(0\bar{1}1)$	75 30	75 34
x:b = (121):(010)	44 19	44 24
$x : x = (121) : (1\overline{2}1)$	94 22	94 42
$\xi':b = (\overline{1}12):(010)$	70 5	70 6
$\xi : \xi = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2})$	39 50	39 53
x: m = (121): (110)	34 35	34 24
x:q=(121):(011)	32 4	32 15
m:q = (110):(011)		*63 39
$\xi': q = (\bar{1}12): (011)$	30 23	30 29
$\xi: m = (1\overline{12}): (110)$	85 58	85 56
$x:m'=(121):(\overline{1}10)$	89 49	89 24
$q:m'=(011):(\overline{1}10)$	72 49	72 53
$\xi: m = (11\bar{2}): (110)$	61 12	- 64 44

Spaltbarkeit nach  $\xi\{712\}$  gut. Optische Axenebene | zu b {010}.

# 2. Salze der Erdalkaligruppe.

Baryumäthandisulfonat  $(CH_2SO_3)_2Ba$ .

Spec. Gewicht = 
$$2,779$$
;  $V = 117,13$ .

Rhombisch. a:b:c=0.7678:4:0.9062.  $\chi = 4,2394$ ;  $\psi = 5,5215$ ;  $\omega = 5,0036$ .

Die nach b{040} dünntafeligen Krystalle (Fig. 44) sind sehr flächenarm und zeigen außerdem nur  $m\{110\}$ ;  $r\{104\}$ . Die Fläche  $b\{010\}$  ist stets gewölbt.

	$\binom{N}{r}$	
		Ъ
ĩit-	m.	
	Y	

Fig. 11.

					Berechnet:	Beobachtet:
r	:	r	-	$(101):(\overline{1}01)$		*99028'
m	:	m	===	$(440): (4\overline{4}0)$		*75 2
m	:	b		(110):(010)	52029'	52 26
m		r		(440):(401)	52 45	52 20 ca

Spaltbarkeit nach  $e\{001\}$  deutlich.

Optische Axenebene  $c\{004\}$ . b-Axe spitze Bisectrix. Scheinbarer optischer Axenwinkel ca. 700.

Baryumäthandisulfonat-Monohydrat  $(CH_2SO_3)_2Ba + 4H_2O$ .

Spec. Gewicht = 2,673; V = 128,51.

Rhombisch.

$$a:b:c=0.9374:4:0.4054.$$
  
 $\chi=7.0539; \ \psi=7.5247; \ \omega=3.0479.$ 

Häufigste Combination  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ , wodurch pseudotetragonale Formen entstehen; weniger häufig  $x\{314\}$  und  $y\{134\}$ ; seltener  $a\{100\}$  und b {010} (Fig. 12). Bei den isomorphen Mischkry-

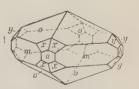


Fig. 12.

stallen des Baryum- und Strontiumsalzes verdrängt die Form  $x\{311\}$  fast alle anderen Flächen.

	Berechnet:	Beobachtet
m:a = (110)	: (100) = 430 9'	43024'
x : a = (311)	: (100) 39 49	39 55
x : o = (314)	: (111) 28 21	28 10
o:o'=(111)	: (111)	*43 40
y:b = (131)	: (010) 41 52	41 47
y:o = (131)	: (444) 27 44	27 46
o:o = (111)	: (4 1 4) —	*40 48
o: m = (111)	: (110) 59 21	59 21
o:'o = (111)	: (111) 64 18	61 18

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:'m = (111):(1\overline{1}0):$	$= 88^{\circ} 6'$	880 4'
x:m = (311):(110)	43 33	
$'x:m=(3\bar{1}1):(110)$	66 40	67 3
y:m=(434):(440)	45 22	
$y': m = (\overline{1}31): (110)$	71 34	71 20
$x : x = (311) : (3\overline{1}1)$	27 50	27 55
$y: y' = (134): (\overline{1}34)$	30 42	30 34
x:y = (311):(131)	41 45	44 45
x : b = (311) : (010)	76 5	
y:a=(131):(100)	74 39	

Optische Axenebene b {010}; c-Axe spitze Bisectrix.

Strontiumäthandisulfonat-Monohydrat  $(CH_2SO_3)_2Sr + 4H_2O$ .

A. Oberhalb ca. 600 auskrystallisierend.

Spec. Gewicht = 2,355; V = 424,63.

Monoklin.  $a:b:c=0.5347:1:0.0641; \beta=10103'.$ 

Combination:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ; meßbare Krystalle bekommt man nur selten und nur sehr kleine, höchstens 1 mm große. Da das Klinodoma so flach ist, daß es fast in die Basis übergeht, so ist der Wert für die c-Axe ungewöhnlich.

		Berechnet:	Beobachtet
q:q=	$(014):(0\overline{4}4)$	= 7010'	7015'
q:b=	(011):(010)		*86 25
m:b =	(110):(010)	diponomicons	*62 19
m:m =	$(440):(4\overline{4}0)$	55 22	55 47
m:q =	(440):(044)		*77 40
m:'q =	$(440):(0\overline{4}4)$	84 3	80 53

Optische Axenebene  $b\{010\}$ .

# B. Unterhalb 600 auskrystallisierend.

Fig. 43.

Spec. Gewicht = 2,453; V = 419,65. Monoklin.

 $\begin{array}{l} a:b:c=0.5004:4:0.7934\,;\;\;\beta=405^{\circ}\,28'.\\ \chi=3.3968;\;\;\psi=6.7883\,;\;\;\omega=5.3838. \end{array}$ 

An den nach  $c\{001\}$  flachtafeligen Krystallen treten noch auf  $m\{110\}$ ,  $\omega\{\overline{1}11\}$ 

schmal; seiten und untergeordnet  $u\{024\}$ .  $e\{004\}$  ist stark gewölbt und gestreift (Fig. 43).

	Berechnet:	Beobachtet:
$m: m = (110): (1\overline{1}0)$	=, · —	*51030'
m:c = (110):(001)	760 6'	nicht meßbar
$\omega' : c = (\overline{1}11) : (001)$	74 20	» »
$\omega : m = (117) : (110)$	_	*32034'
q:c = (011):(001)	37 24	
u:c = (021):(001)	56 49	56 40
$\omega:\omega=(11\overline{1}):(1\overline{1}\overline{1})$		*50 10
m: u = (110):(021)	60 20	60 19
$\omega' : u = (\overline{1}11) : (021)$	57 59	58 4
$\omega:'m=(11\overline{1}):(1\overline{1}0)$	64 41	61 46
$u: u = (021): (02\overline{1})$	66 22	66 40

Optische Axenebene  $\perp$  zu  $b\{010\}$ ; sie ist gegen die Normale zu  $c\{001\}$  um  $10^{0}$  nach vorn geneigt. Winkel der optischen Axen sehr groß.

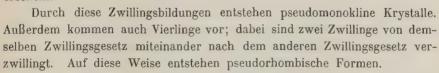
#### 3. Metallsalze.

Cadmiumäthandisulfonat-Dihydrat  $(CH_2SO_3)_2Cd + 2H_2O$ .

Spec. Gewicht = 
$$2,570$$
;  $V = 130,90$ .

Häufigste Combination: a {400}, m {110},  $\mu$  {1 $\overline{1}$ 0},  $\pi$  { $\overline{1}$ 14},  $\xi$ { $\overline{2}\overline{1}$ 4}, selten e{004},  $\omega$ { $\overline{1}$ 44}; prismatisch nach der e-Axe. Einzelkrystalle sind selten (Fig. 44). Zwillinge häufig und nach zwei Gesetzen:

- 4) Zwillingsebene parallel zur c-Axe, senkrecht zur Fläche  $a\{100\}$ , wobei der eine Krystall gegen den anderen um  $180^{\circ}$  um die Normale zur Zwillingsebene gedreht erscheint.
- 2) Zwillingsebene  $a\{100\}$ , wobei der eine Krystall gegen den anderen um  $180^{\circ}$  um die Normale zu a gedreht erscheint.



		Berechnet:	Beobachtet:
$\mu: m = 0$	$(\overline{1}10):(110)$		*71032'
m:a=(	(440):(400)	Enquestral	*61 34
$a:\mu=0$	$(400):(4\overline{4}0)$	46054'	46 49

Fig. 14.

*840	45'
m:c = (110):(001) = -	
$\mu : c = (1\overline{1}0) : (001)$ - *81	43
$c: \pi = (001): (\overline{1}11)$ - *60	14
$\pi: \mu' = (\overline{1}11): (\overline{1}10)$ 38° 3′ 38	3
a:c=(100):(001) 77 50 77	53
$a:\omega = (100):(\overline{111})$ 103 42 104	12
$\omega:\xi=(11\overline{1}):(21\overline{1})$ 24 12 23	58
$\xi : \alpha = (21\overline{1}) : (100)$ 52 6 51	57
$m: \xi = (110): (21\overline{1})$ 36 33 36	26
$\pi : a = (11\overline{1}) : (100)$ 62 5 64	<b>5</b> 3
b:c=(010):(001) 92 21 -	-

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  sehr vollkommen.

Optische Axenebene fast senkrecht zur Zonenaxe (140): (214). Stumpfe Bisectrix ist gegen die Normale zu (140) 100—150 nach oben geneigt. Scheinbarer optischer Axenwinkel etwa 800. Auf (140) beträgt die Auslöschungsschiefe 70 gegen die Kante (140): (214).

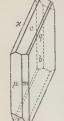
Zinkäthandisulfonat-Dihydrat  $(CH_2SO_3)_2Zn + 2H_2O$ .

Spec. Gewicht = 1,840.

Triklin?

Die sehr dünntafeligen Krystalle sind wahrscheinlich die mit dem Cadmiumsalz isomorphe Form. Winkel konnten keine genessen werden. Aus der tafeligen Fläche tritt eine optische Axe aus, wobei die optische Axenebene nur um einige Grade von der Senkrechten zu einer Kante abweicht. Dreht man den Krystall im Polarisationsapparat um 45°, so geht der dunkle Strich des Interferenzbildes nicht wie gewöhnlich in eine dunkle Curve über, sondern in eine helle, was durch Zwillingslamellen verursacht wird.

Cadmiumsalzes entstehen Mischkrystalle von der Form des Cadmiumsalzes.



Zinkäthandisulfonat-Trihydrat  $(CH_2SO_3)_2Zn + 3H_2O$ .

Spec. Gewicht = 2,043; V = 450,46.

Triklin. a:b:c=0,5718:1:0,7813. $\alpha=94^{\circ}0';\;\beta=110^{\circ}28';\;\gamma=90^{\circ}30'.$ 

$$\chi = 4,0699; \ \psi = 7,1177; \ \omega = 5,5611.$$

Häufigste Combination: b {010}, m {110},  $\mu$  {110}, e {001},  $\kappa$  {011}, seltener und untergeordnet q {011},  $\xi$  {112},  $\pi$  {111}; tafelig nach b {010} (Fig. 15).

		Berechnet:	Beoba	chtet
b : m = (010)	):(110) =		*600	51'
$m: \mu = (110)$	): (470)		*55	6
$\mu : b = (\overline{1}10)$	): (040)	640 3'	64	3
b:q = (010)	):(011)		*51	9
q:c = (011)	):(004)	34 23	34	32
$c : \varkappa = (001)$	): (011)	37 28	37	25
$\varkappa:b=(01\overline{4}$	): (040)	57 0	. 57	8
$\mu : \varkappa = (1\overline{1}0)$	): (011)	59 52	59	43
$\varkappa:\xi'=(0\overline{1}1$	): (112)	39 49	40	3
$\xi': \mu' = (112)$	):(410)	80 49	80	5
$\mu : c = (1\overline{1}0)$	):(001)		*73	47
$c:\sigma=(001)$	): (412)	43 24 1)		_
$\sigma':\pi'=(\overline{1}12$	):(414)	25 28 1)	_	
$\pi:\mu'=(\bar{1}11$	, , ,	37 11	37	4.4
$\pi:c=(\overline{1}11$	):(004)	69 2	69	10
m:c = (110)	, ,		*69	59
$c: \xi' = (001)$		45 45	45	24
$\xi: m = (11\overline{2})$	· · · · ·	64 16	64	40
$b : \xi = (010)$	, , ,	72 44	72	34
$b:\pi=(010)$	· · · ·	64 40	61	56
	,			

Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  und  $c\{001\}$  sehr vollkommen, nach  $m\{110\}$  und  $\mu\{1\overline{1}0\}$  gut.

Optische Axenebene ungefähr parallel zu  $\xi\{44\overline{2}\}$ . Stumpfe Bisectrix ungefähr parallel zur Zonenaxe  $(44\overline{2}):(140)$ . Scheinbarer optischer Axenwinkel  $60^{\circ}-70^{\circ}$ .

Magnesiumäthandisulfonat-Tetrahydrat  $(CH_2SO_3)_2Mg + 4H_2O$ .

Spec. Gewicht = 1,727; V = 164,62.

Fig. 16.

Triklin. a:b:c = 0.6546:4:0.4066.  $\alpha = 96°48'; \ \beta = 102°9'; \ \gamma = 94°44'.$  $\chi = 5.6335; \ \psi = 8.6060; \ \omega = 3.4992.$ 

Gewöhnliche Combination:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\overline{1}0\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\kappa\{0\overline{1}1\}$ ,  $r\{101\}$ , untergeordnet  $\xi\{12\overline{1}\}$ ; sehr selten  $\varrho\{\overline{1}01\}$  und  $\kappa\{121\}$ ; prismatisch nach der e-Axe, selten tafelig nach (101). Einzelindividuen sind selten (Fig. 16). Meistens Zwillinge mit  $b\{010\}$  als Zwillingsebene, wobei der eine Krystall gegen den anderen um

480° um die Normale zu  $c\{040\}$  gedreht erscheint. Dadurch entstehen pseudomonokline Formen.

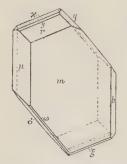
<sup>1)</sup> Zur Berechnung von  $\pi$  notwendig.

	Berechnet:	Beobachtet:
b:m=(010):(110)		*59022'
$m: \mu = (110): (1\overline{1}0)$	mon-re	*65,30
$b: \mu' = (010): (\overline{1}10)$	550 8'	55 10
b:q=(010):(011)	63 33	63 26
$q: \varkappa = (011): (011)$	43 21	43 15
x : b = (017) : (010)	73 6	73 20
m:r = (110):(101)	_	*54 22
$r: \varkappa = (101): (0\overline{1}1)$	34 12	33 50
$\varkappa : \xi = (0\overline{1}1) : (\overline{1}\overline{2}1)$	35 8	34 50
$\xi: m = (12\overline{1}): (110)$		56 49
$\mu: r = (1\overline{1}0): (101)$		*59 50
r:q=(101):(011)	and the same	*35 54
$q: \mu' = (011): (\overline{1}10)$	84 16	84 11
m: x = (110): (121)	<b>42</b> 36	43 0 ca.
x:q=(121):(011)	24 30	24 0 ca.
$q: \varrho = (011): (\overline{1}01)$	36 33	37 45
$\varrho: m = (10\overline{1}): (110)$	76 24	75 43
q:m=(011):(110)	67 6	67 12
$\mathbf{z} : \mu = (0\overline{1}1) : (1\overline{1}0)$	70 39	70 36
a:b=(100):(010)	93 0	_
a:c=(100):(001)	78 43	_
r:b = (101):(010)		87 13
b:c=(010):(001)		

Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  sehr vollkommen.

Optische Axenebene senkrecht zur Zonenaxe von  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ; die spitze Bisectrix halbiert ungefähr den Winkel zwischen  $m\{110\}$  und  $5\{12\overline{4}\}$ . Scheinbarer optischer Axenwinkel etwa 60°. Auf  $m\{110\}$  tritt eine optische Axe fast senkrecht aus.

Fig. 17.



# Cupriäthandisulfonat-Tetrahydrat

$$(CH_2SO_3)_2Cu + 4H_2O.$$

Spec. Gewicht = 2,064; V = 456,96. Triklin.

$$\alpha:b:c=0.6527:1:0.4350.$$
  
 $\alpha=95^{\circ}15';\ \beta=96^{\circ}39';\ \gamma=94^{\circ}32'.$ 

 $\chi = 5,3808; \ \psi = 8,2438; \ \omega = 3,5861.$ 

An den nach der c-Axe prismatischen Krystallen treten auf b (010), m (110),  $\mu$  (1 $\overline{1}$ 0), r (101), q (011),  $\mu$  (0 $\overline{1}$ 1),  $\sigma$  ( $\overline{1}$ 21); selten  $\mathcal{E}$  (12 $\overline{1}$ ),  $\omega$  ( $\overline{2}$ 11),  $\psi$  ( $\overline{2}$ 11). Die Krystalle sind tafelig nach m (110) (Fig. 17).

Aus einer wässerigen Lösung krystallisieren bei Anwesenheit von viel

Magnesiumsalz sehr flächenarme Mischkrystalle aus, die nur m {110},  $\mu$  {1 $\overline{1}$ 0},  $\mu$  {1 $\overline{1}$ 0}, selten auch r{101} aufweisen und nach  $\mu$  {0 $\overline{1}$ 1} tafelig sind.

		( )
	Berechnet:	Beobachtet:
$m:b^* = (110):(010)$		*60011'
$m: \mu = (110): (1\overline{1}0)$		*65 15
$\mu':b = (\overline{1}10):(010)$	54034'	54 45
q:b=(011):(010)	62 3	62 12
$q : \varkappa = (011) : (0\overline{1}1)$	47 56	47 59
$\varkappa : b' = (0\overline{1}1) : (0\overline{1}0)$	70 1	69 51
$\mu : r = (1\overline{1}0) : (101)$		*60 2
r:q=(101):(011)	_	*40 50
$\sigma': q = (\overline{1}21): (011)$	32 59	33 3
$\sigma': \mu' = (\overline{1}21): (\overline{1}10)$	46 9	46 4
m:r = (110):(101)	mana.	*55 46
$r: y = (101): (1\overline{2}1)$	17 25	17 26
$y : \varkappa = (1\bar{2}1) : (0\bar{1}1)$	21 19	21 15
$\varkappa : \xi = (01\overline{1}) : (12\overline{1})$	34 32	34 24
$\xi : m = (12\overline{1}) : (110)$	50 58	50 57
$\mu : \varkappa = (\overline{110}) : (\overline{014})$	73 20	73 42
$\varkappa : \omega' = (0\overline{1}4) : (\overline{2}14)$	70 41	70 21
$\omega : \mu = (21\overline{1}) : (1\overline{1}0)$	35 59	35 53
m:q=(110):(011)	71 14	74 22
$m:\sigma'=(110):(\overline{1}21)$	89 46	89 46
$\sigma':\omega'=(\overline{1}24):(\overline{2}14)$	27 33	27 32
$\omega':'m'=(\overline{2}11):(\overline{1}\overline{1}0)$	62 41	62 30
$\sigma : b = (\overline{1}21) : (010)$	48 16	48 40
$\sigma':\xi'=(\overline{1}21):(\overline{1}\overline{2}1)$	74 38	72 0 ca.
$\xi : b = (12\overline{1}) : (010)$	60 6	60 0 ca.
r:b = (401):(010)	88 25	88 18
a:b=(100):(010)	93 58	
a : c = (100) : (001)	83 43	. All contracts
b : c = (010) : (001)	85 14	

Spaltbarkeit nach (010) gut.

Optische Axenebene fast senkrecht zu  $\varkappa\{0\overline{1}4\}$ . Auf  $\varkappa\{0\overline{1}4\}$  tritt die stumpfe Bisectrix fast senkrecht aus.

Zum Schluß sollen noch die wichtigsten Werte der chemisch analog zusammengesetzten Salze der Aethandisulfonsäure miteinander verglichen werden. Es zeigt sich dabei, daß die Äquivalentvolumina der chemisch analog zusammengesetzten Salze in ihren Werten einander ziemlich nahe kommen. Auch die krystallographischen Axen und die topischen Parameter zeigen entweder ohne weiteres eine große Ähnlichkeit oder erst, wenn man statt der ursprünglichen Fundamentalwinkel die entsprechenden Prismen 2. Grades nimmt, die allerdings an den Krystallen nie beobachtet wurden. In den folgenden Tabellen ist in den Fällen, wo nicht die ursprünglichen Fundamentalwinkel zugrunde gelegt sind, hinter den Axenverhältnissen in Klammern durch Zahlen angezeigt, der wievielste Teil von den ursprünglichen Axenverhältnissen angenommen wurde. Die ursprünglichen Axenverhältnisse und davon abhängigen topischen Parameter sind dann seitlich darunter geschrieben.

1. Was	serfreie	Salze.
--------	----------	--------

	a	b	c	· 3	M.	D.	V.	χ	ψ	ω
$XK_2$ 1)	1,2594	4	0,5816	126018	266	2,221	119,76	7,4002	5,8759	3,4475
$X(NH_4)_2$	1,1647	4	0,6959	120 21	224	1,770	126,56	6,5877	5,6560	3,9360
$X\frac{Na_4}{3}, \frac{(NH_4)_2}{3}$	1,5637	1	0,5906	101 17	231	1,892	122,13	8,0188	5,1280	3,0286
X Li, NH <sub>4</sub>	1,5254(2×) 0,7627	4	$0,5999(\frac{2}{3})$ 0,7799		243	1,768	120,48	8,1581 4,4895	,	2,7806 4,5908
XBa	1,5356(2×) 0,7678	1	$0,6042\frac{2}{3}$ 0,9062		325,5	2,779	117,13	7,7033 4,2394	5,0165 5,521 <b>5</b>	3,0309 5,0036

Die drei ersten Salze weisen in ihren Werten große Ähnlichkeit auf, ebenso die beiden letzten. Wenn auch das Baryumsalz rhombisch ist, so weicht beim Lithium-Ammoniumsalz der Winkel  $\beta$  nicht sehr stark von 90° ab.

2. Dihydrate.

	a	b	c	β	M.	D.	V.	χ	ψ	ω
$X Na_2 + 2$ aq $A$ -Salz	0,7893	4	0,4624	910341	270	1,939	139,25	5,7253	7,2537	3,3541
$X Na_2 + 2 \text{ aq}$ $B$ -Salz	$0,7423(\frac{1}{3})$ $2,2269$	1	$0,4544,\frac{1}{3},\\1,3633$	96 38	270	1,880	1 43,62	5,5969 8,0720		3,4262 4,9417
X Na, K+ 2 aq	0,7467	4	0,5563	90, 0	286	1,947	146,89	5,2803	7,0745	3,9339
$XLi_2 + 2$ aq	0,7859(½) 1,5717	4	$0,6485(\frac{1}{4})$ $2,5939$	111 7	238	1,817	131,98	5,4438 <b>5,4438</b>	6,5073 3,2536	4,2198 8,4396
$\mathit{XCd} + 2$ aq	$0,8711(\frac{1}{2})$ $1,7421$	1		$ \begin{array}{c} 101056' \\ \alpha = 900 \ 1' \\ \gamma = 100 \ 54 \end{array} $		2,570	130,90	5,8169 <b>7,32</b> 86	6,6776 4,2067	3,5408 4,4238

<sup>4)</sup>  $X = \text{Säurerest } (CH_2SO_3)_2$ ; M. = Molekulargewicht; D. = Dichte.

Das Natriumsalz A zeigt mit dem Natrium-Kaliumsalz auffallende Ähnlichkeit. Nimmt man beim Natriumsalz B die Winkel von (310) und (031) als Fundamentalwinkel, so nimmt bei den ersten drei Salzen dieser Tabelle mit zunehmendem Äquivalentvolumen der Wert für  $\chi$  ab, dagegen der Wert für  $\omega$  zu. Das Lithiumsalz weist nur im Äquivalentvolumen und im Wert von  $\chi$  mit den vorigen Salzen einige Ähnlichkeit auf. Wählt man aber die Winkel von (210) und (041) als Fundamentalwinkel, so nähern sich alle Werte ziemlich den der vorigen Salze. Ähnliches gilt vom Cadmiumsalz, das vor allem im Äquivalentvolumen dem Lithiumsalz sehr nahe steht.

#### 3. Monohydrate.

	а	ь	c	β	M.	D.	v.	χ	ψ	ω
XSr + 1 aq unterhalb 600	0,5004	4	0,7931	1050281	293,5	2,453	119,65	3,3968	6,7883	5,3838
XSr + 1 aq oberhalb 600	0,5347	1	0,0641	101 3	293,5	2,355	124,63		_	_
XBa + 1 aq	$\begin{vmatrix} 0,5334(\frac{1}{2})^{1} \\ 0,9374 \end{vmatrix}$	1	0,8648(2×) 0,4051	90 0	343,5	2,673	128,51	3,4835 7,0539	6,5313 7,5247	5,6484 3,0479
XLi,K+1 aq	0,6201(1) 1,2401	1	$0,8502(\frac{2}{3})$ $1,2753$	104 44	252	1,874	134,40	3,9763 5,5438	6,4125 4,4462	5,4518 5,6703

Bei diesen Salzen sind zunächst nur die Werte für die Äquivalentvolumina einander ähnlich. Es lassen sich jedoch dem 4. Strontiumsalze
ähnliche Axenverhältnisse und topische Parameter bei den anderen Salzen
herstellen und zwar durch geeignete Wahl von Winkeln als Fundamentalwinkel, die zwar am Krystall nicht vorkommen, aber von der ursprünglichen Form abgeleitet werden können.

#### 4. Tetrahydrate.

	a	b	c	C¢	β	γ	M.	D.	V.	χ	ψ	ω
XCu+4aq	0,6527	4	0,4350	950151	960391	940321	323,5	2,061	156,96	5,3808	8,2438	3,5864
XMg+4aq	0,6546	1	0,4066	96 18	102 9	94 14	284,3	1,727	164,62	5,6335	8,6060	3,4992

Diese beiden Salze zeigen entsprechend ihrer Isomorphie sehr  $\ddot{a}$ hnliche Werte.

<sup>4)</sup> Dabei wurde der Krystall in seiner ursprünglichen Aufstellung um 900 um die c-Axe gedreht, sodaß die ursprüngliche  $\alpha$ -Axe zur b-Axe wurde und umgekehrt, was man bei einem rhombischen Krystall unbedenklich tun kann.

Bei allen diesen chemisch analog zusammengesetzten Salzen der Aethandisulfonsäure, welche in ihren Krystallaxen und topischen Parametern ohne weiteres nahe übereinstimmen, kann man wohl mit Recht auf eine Ähnlichkeit ihrer inneren Krystallstructur schließen. Ob diese Folgerung auch bei den chemisch analog zusammengesetzten Salzen dieser Säure berechtigt ist, die erst durch geeignete Ableitung von der ursprünglichen Form auf ähnliche Axen und topische Parameter gebracht werden können, kann auf Grund dieser Arbeit allein nicht entschieden werden. Es müßte dazu eine Reihe von Salzen ähnlicher Säuren untersucht werden. Es erscheint jedoch nach den obigen Ergebnissen wahrscheinlich, daß das Metall für die Krystallform der äthandisulfonsauren Salze nur von untergeordneter Bedeutung ist. Leider konnte die freie Säure nicht in Krystallen erhalten werden, was für die Entscheidung obiger Frage von großer Wichtigkeit wäre.

Aus den obigen Tabellen kann man auch noch die eigentümliche Stellung der Lithiumsalze gegenüber den anderen Alkalisalzen ersehen. Wie sich die Lithiumsalze in ihren chemischen Eigenschaften viel mehr den Salzen der zweiwertigen Erdalkalien nähern, so zeigen sie auch in ihren Aquivalentvolumina und in ihrer Krystallform viel mehr Übereinstimmung mit den Salzen der zweiwertigen Metalle besonders den Erdalkalisalzen, als mit den Alkalisalzen.

# XXX. Preslit, ein neues Mineral von Tsumeb in Deutsch-Südwestafrika.

Von

V. Rosický in Prag.

(Hierzu Taf. XI.)

Das mineralogische Institut der böhmischen Universität in Prag erhielt von Herrn Ing. W. Maucher in München eine Ansichtssendung, die eine Mineralien-Suite von Tsumeb im Otavibezirk in Deutsch-Südwestafrika enthielt. Besondere Aufmerksamkeit erweckte ein smaragdgrünes Mineral, dessen kleine, in dichten Drusen zusammengewachsene Krystalle eine Azuritstufe bedeckten und keiner bekannten Species ähnlich schienen. Dasselbe wurde mir von Herrn Hofrat Prof. Dr. K. Vrba zur Untersuchung übergeben, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank ausspreche.

Das Mineral habe ich »Preslit« benannt, zu Ehren des hochverdienten Naturforschers J. Sv. Presl, welcher in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ein vortreffliches Lehrbuch der Mineralogie 1) geschrieben und sich um diese Wissenschaft verdient gemacht hat.

Eine Beschreibung der Mineralien von Tsumeb rührt von W. Maucher<sup>2</sup>) her; vor ihm veröffentlichte eine vorläufige Notiz O. Schneider<sup>3</sup>).

Maucher studierte Mineralstufen vom westlichen Teil der Erzlagerstätte, wo Kupfererze überwiegen, während die östliche Partie an Bleierzen reich ist. Als primäre Erze führt Maucher an: Galenit, Chalkosin, Enargit, Stibioluzonit, Sphalerit, Pyrit, aus denen eine ganze Reihe von secundären und tertiären Mineralien entstanden ist. Unser neues Mineral Preslit, welches ein Blei-Kupfer-Phosphat ist, erweckt dadurch ein Interesse, weil es die Anwesenheit von Phosphorsäure bei Tsumeb nachweist, während Maucher an seinem reichen Material dieselbe nicht finden konnte.

<sup>1)</sup> Mineralogia, Praha 1837.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 8, 24. Ref. diese Zeitschr. 49, 495.

<sup>3)</sup> Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1906, 388. Ref. diese Zeitschr. 45, 660.

Schneider beschreibt von Tsumeb von den Phosphorsäuresalzen nur den Pyromorphit, teils in der Form von farblosen bis gelblichen Säulen, teils als dunkelgrünen, feintraubigen Überzug.

Die Unterlage, auf welcher Preslit sitzt, bildet ein von eisenhaltiger und kieseliger Substanz verunreinigter Smithsonit und Dolomit, die eine Kruste schneeweißer, stark perlmutterglänzender Smithsonitrhomboëder bedeckt, welche, wie die Lötrohrprobe zeigte, kein Cadmium enthalten.

Auf dieser Unterlage sind nebst Preslitdrusen noch prachtvolle und vortrefflich ausgebildete Azuritkrystalle aufgewachsen, welche oft von Cerussitlamellen durchsetzt sind.

Die Farbe des Preslites ist smaragdgrün, der Glanz stark glasig.

Der Preslit krystallisiert wahrscheinlich rhombisch. Die selten 4 mm Größe erreichenden Krystalle sind zwar glänzend, dabei aber ihre Flächen stark geknickt und gebrochen, sodaß die Positionen einzelner Flächenpartien bis um 30 differieren; dadurch wird die Messung oft recht unsicher und kann nur als sehr approximativ angesehen werden.

Der Krystallhabitus ist tafelig nach der Fläche, welche in den Fig. 1-4, Taf. XI, als Basis gezeichnet ist. Tatsächlich ist es eine glänzende, unebene, sehr oft gewölbte Fläche, welche je nach der Oberflächenausbildung ein Lichtfeld mit vielen Signalen oder einen verschwommenen Zug als Reflex liefert. Die normal gelegene Basis wurde in keinem Falle vorgefunden. Die andere dominierende Form ist die zur rhombischen Grundpyramide angenommene p-Fläche.

Die dicht zusammengewachsenen Preslitkrystalle sind selten vollkommen ausgebildet, gewöhnlich ist nur eine Ecke frei und krystallonomisch begrenzt. Vereinzelt wurden auch von mehreren Seiten frei ausgebildete Individuen gefunden, ganz ähnlich den in Fig. 1 u. 2, Taf. XI, gezeichneten. Bei solchen sind die Wachstumsstörungen am auffallendsten; die Gegenflächen sind aus der parallelen Lage bis um einige Grade verschoben und einzelne Flächen weisen an verschiedenen Combinationskanten, wie schon erwähnt, oft bedeutende Differenzen in der Position auf. Bei der Berechnung der Krystallelemente macht auch der pseudotetragonale Charakter der Krystalle recht große Schwierigkeit, indem  $p_0$  und  $q_0$ , resp.  $\check{a}$  und  $\check{b}$  fast gleich, und infolgedessen auch die Winkelgrößen der makrodiagonalen, resp. brachydiagonalen Ecke sehr ähnlich sind. Die Winkelschwankungen sind oft viel größer als die berechneten Differenzen der makro-, resp. brachydiagonalen Kanten, sodaß man oft an einer Krystallecke nicht bestimmen kann, ob es sich um eine makro-, resp. brachydiagonale Ecke handelt.

Es wurden insgesamt 30 Krystalle gemessen, die aus der Druse als die relativ besten ausgesucht wurden. Zur Berechnung benutzte ich nur jene Werte, welche die zuverlässigsten waren. Der schlechten Krystallausbildung wegen müssen die Krystallelemente als nur approximativ betrachtet

werden. Die oft großen Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Winkeln sind nach dem Gesagten auch recht erklärlich.

Die Messungen wurden mit einem zweikreisigen Goldschmidt'schen Goniometer durchgeführt. Da die einheitliche Aufstellung der Krystalle wegen ihrer Ausbildung unmöglich war, wurden einzelne Zonen und Flächenneigungen gemessen, wie bei der einkreisigen Methode. Dabei wurde entweder eine Fläche polar gestellt, oder eine Zone im Äquator justiert.

Die Formenreihe des Preslits ist arm. Es wurden gefunden:

Buchstabe: p d e n (c)
Symbol Gdt.: 1 10 20 12 (0)

\* Miller: 111 101 201 121 (001)

An den Combinationen sind gewöhnlich nur c (resp. die unebene Fläche) und p vertreten; d stumpft die vordere Pyramidenkante als schmale, jedoch ebene und oft sehr gut spiegelnde Fläche ab. e und n wurden an einem einzigen Krystalle, jede Form mit einer Fläche, vorgefunden.

Symbol Miller:	Gemessen:	Winkelschwankung:	Berechnet:	Kanten:
$(414):(4\overline{4}4)$	*660.201	$64\frac{1}{2}^{0} - 66^{0}50'$		18
: (444)	*68 7	$66\frac{1}{2}$ 69 0		26
: (4 0 f)	33 30	34040'— 34 6	33010'	4.0
: (4 + 1)	75 40	74 23 76 9	$76 56\frac{2}{3}$	15
: (201)	36 43	_	37 241	4
: (121)	20 8		19 25	4

Die nach Goldschmidt zusammengesetzte Winkeltabelle lautet:

$$\begin{vmatrix} a = 0.9768 & \lg a = 9.9898326 & \lg a_o = 0.0456769 & \lg p_o = 9.9543203 & a_o = 1.1109 & p_o = 0.9002 \\ c = 0.8793 & \lg c = 9.9441557 & \lg b_o = 0.0558443 & \lg q_o = 9.9441557 & b_o = 1.1372 & q_o = 0.8793 \end{vmatrix}$$

Buchst.	Symbol Gdt.	φ	Q	ξo	$\eta_o$	245	η	x	y	d
C	0	00 01	00 0'	00 07	00 0'	00 01	00 0'			
p	4	45 40	54 34	44 59	41 19	34 3	33 10	0,9002	0,8793	1,2584
d	10	90 0	44 59	41 59	0 0	44 59	0 0	0,9002	-	0,9002
e	20	90 0	60 57	60 57	0 0	60 57	0 0	1,8003		1,8003
n	12	27 6	63 9	44 59	60 22	23 59	52 33	0,9002	1,7586	1,9756

$$p_1: p_2 = 66^{\circ}20'$$
  
:  $p_4 = 68^{\circ}7$ 

folgt das Axenverhältnis:

resp.

$$\ddot{a}: \ddot{b}: \dot{c} = 0,977:1:0,879,$$
  
 $p_0 = 0,900, \ q_0 = 0,879.$ 

Fast alle Krystalle des Preslits sind verzwillingt, einfache Individuen sind selten. Das Zwillingsgesetz ist sehr compliciert, und nur die vielfache Wiederholung beweist seine Gesetzmäßigkeit. Einen nur wenig idealisierten Zwilling stellen die Fig. 3 u. 4, Taf. XI, vor; in Fig. 5 ist die stereographische Projection der verzwillingten Individuen abgebildet.

Das Gesetz kann man folgendermaßen ausdrücken:  $\bullet$ Beide Individuen vereinigen sich in einer Fläche p (Fig. 5  $p_2$ ,  $p_4')^1$ ), während die Zone  $[\infty 0:01]$  des einen Krystalles  $(p_2 p_3)$  mit der Zone  $[0\infty:10]$  des anderen  $(\underline{p_4' p_3'})$  einen Winkel von  $38^040'$  einschließt«. Derselbe wurde am relativ besten Zwillinge gemessen, bei welchem die beiden Flächen p vollkommen coincidierten. In allen übrigen Fällen schließen diese p-Flächen einen sehr stumpfen Winkel, der manchmal nur wenige Minuten, oft etwa  $1^0$ , seltener  $2^0-3^0$  groß war.

Man kann das Zwillingsgesetz auch auf die gewöhnliche Art, mit Hilfe der »Zwillingsebene« ausdrücken, ohne natürlich derselben eine structurelle oder genetische Bedeutung zuschreiben zu wollen. Die Zwillingsebene P (Fig. 5, Taf. XI) mit den Positionswinkeln

$$\varphi = 5703', \ \varrho = 74031'$$

ist recht nahe der Fläche  $(\frac{10}{3}, \frac{9}{4})$  Gdt. = (40.27.12) Mill., für welche  $\varphi = 56^{\circ}36'$ ,  $\varrho = 74^{\circ}27'$ .

Diese, am Preslit nicht beobachtete Fläche ist von der gemeinschaftlichen Pyramidenfläche p beider Individuen  $89^{\circ}38'$  entfernt.

Die aus den gemessenen Werten berechnete Position des verzwillingten Krystalles ist:

$$p_{2} = \underbrace{p_{4}'}_{p_{3}'} + 134^{0}20' \qquad 510^{3}2'$$

$$\underbrace{p_{3}'}_{p_{2}'} - 98 \ 24\frac{1}{2} \qquad 21 \ 49$$

$$\underbrace{p_{2}'}_{p_{1}'} + 66 \ 1 \qquad 82 \ 2$$

$$\underbrace{\frac{1}{d_{3}'}}_{d_{3}'} + 162 \ 16 \qquad 22 \ 9\frac{1}{2}$$

$$\underbrace{\frac{1}{d_{3}'}}_{c'} + 34 \ 12 \qquad 69 \ 36$$

$$\underbrace{\frac{1}{d_{3}'}}_{c'} + 58 \ 30\frac{2}{3} \qquad 30 \ 58$$

Die Fläche  $d_3$  des verzwillingten fällt beinahe in die Zone  $[p_3 \ d_1]$  des normal gestellten Krystalles. Wenn wir supponieren, daß das Zwillingsgesetz lautet: »Beide Individuen vereinigen sich in einer Fläche p, und dabei sind sie so gegeneinander gedreht, daß  $d_3$  des verzwillingten in die Zone  $[p_3 \ d^1]$  des normal gestellten Krystalles fällt« — dann hat die Zwillingsebene folgende Positionswinkel:

$$\varphi = 57^{\circ}28\frac{1}{2}', \ \varrho = 74^{\circ}2'.$$

<sup>4)</sup> Die unterstrichenen Buchstaben beziehen sich auf die Flächen der unteren Oktanten des verzwillingten Krystalles.

Die Drehung der früher erwähnten Zonen wäre dabei:  $39^{0}57'$ , also von dem gemessenen Winkel recht verschieden, welcher Umstand allerdings gegen diese Auffassung des Zwillingsgesetzes spricht. Die Zwillingsebene wäre nahe der Form  $\binom{1_{3}^{0}}{3}\binom{1_{7}^{5}}{3}$  Gdt. = (70.45.24) Mill. mit

$$\varphi = 57^{\circ}52', \ \varrho = 74^{\circ}14'.$$

Die Entfernung dieser Fläche von der gemeinschaftlichen p-Fläche beider Individuen beträgt 90°26'.

Unser Zwillingsgesetz am Preslit vermehrt die Reihe der gesetzmäßigen Verwachsungen, welche Goldschmidt unter die Gruppe der seinflächigen Verwachsung« zusammengefaßt hat¹). In der letzten Zeit hat W. E. Ford²) einen ganz analogen Fall am Atacamit beschrieben.

Recht oft kann man beobachten, daß auf einem Krystall zwei bis drei andere Krystalle in Zwillingsstellung anwachsen, und dabei diese wieder nach demselben Gesetz weiter verzwillingt sind. Dadurch wird natürlich diese sowieso complicierte Verwachsung noch verwickelter.

Die verzwillingten Individuen sind gewöhnlich dicht zusammengewachsen, sodaß ihr scharfer einspringender Winkel ganz seicht ist. In demselben sind die Individuen mit einer unebenen, senkrecht zur einspringenden Kante gerieften Fläche begrenzt.

In die stereographische Projection, Fig. 5, Taf. XI, sind alle am Preslit beobachteten Formen in der normalen Position eingetragen (schwarze Punkte), vom verzwillingten Krystalle die Flächen  $e', \underline{p'}, d'$  (leere Punkte). Die numerischen Indices bei diesen letzteren beziehen sich auf den Fall, daß P die Zwillingsebene ist. Die Zonen des normal gestellten Krystalles sind stark, diejenige des verzwillingten schwach ausgezogen.

Die Härte des Preslits ist 3,5. Seine Dichte wurde pyknometrisch als Mittel mehrerer Wägungen zu 6,09 bestimmt. Die mittlere Lichtbrechung ist höher als 1,78. Die ziemlich ebene Oberfläche einiger Bruchstücke läßt unter dem Mikroskop vielleicht eine Spaltungsebene vermuten, von welcher der winzigen Krystalldimensionen wegen Näheres nicht sichergestellt werden konnte. Pleochroïsmus wurde zwischen blaugrün und gelblichgrün beobachtet. Zu anderen optischen Messungen eignete sich leider mein Material nicht.

Im Kölbehen gibt Preslit bei Rotglut Wasser ab, schmilzt leicht; die Schmelze ist gräulichschwarz, halbmetallisch glänzend, ihre Oberfläche halbkugelig. Vor dem Lötrohr schmilzt er leicht zu einer Kugel, die anfangs porös, später glatt und facettiert ist. Auf der Kohle gibt die Probe in der Oxydationsflamme einen Bleibeschlag, in der Reductionsflamme kann man leicht ein Bleikorn erhalten. Eine im engen Glasröhrchen mit metallischem

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 43, 582.

<sup>2)</sup> Ebenda 48, 452.

Magnesium erhitzte Probe gibt eine starke Phosphorreaction. Die Flammenfärbung verrät Kupfer.

In Salzsäure leicht löslich, in der gelbgrünen Lösung scheidet sich Bleichlorid ab. In Salpetersäure löst sich unser Mineral langsamer, aber vollständig, die Lösung ist bläulichgrün. Neben Blei und Kupfer enthält Preslit von den schweren Metallen noch Spuren von Eisen.

Eine partielle Analyse spärlichem Materials hat Herr Dr. J. Frejka durchgeführt. Er fand das Verhältnis Pb:Cu:P=29:15:14, d. h. beinahe 2:1:1. Das Verhalten des Preslits beim Glühen läßt vermuten, daß er das Wasser als Hydroxyl chemisch gebunden enthält. Es ist also der Preslit ein (wahrscheinlich) basisches (ultrabasisches?) Blei-Kupfer-Phosphat.

Mineralogisches Institut der k. k. böhmischen Universität,

Prag, August 1912.

Nachtrag. Während die vorstehende Arbeit sich im Drucke befand, teilte mir Herr Ing. Maucher mit, daß das Mineral in der »Festschrift der medicin,-naturwissensch, Gesellsch, zur 84. Versammlung deutscher Naturf, u. Ärzte in Münster 1912« von Herrn K. Busz als Tsumebit beschrieben wurde. Auf mein Ansuchen hat mir Herr Prof. Busz einen Separatabdruck seiner Abhandlung freundlichst zukommen lassen. Busz betrachtet das Mineral als monoklin, wobei meine rhombische Pyramide p seinen Formen  $p(\overline{1}11)$ und n(221) zu entsprechen scheint. Aus Busz' Elementen berechnet man den Winkel (221): (221) zu 76056', während ich die entsprechende Pyramidenkante zu ca.  $66^{\circ}$  gemessen habe, also ganz nahe der Kante p:p. Außerdem ist a(100), d(101) Busz' gleich e(001), e(201) Rosický. Busz konnte die Neigung der Form a zum Doma zur Berechnung der Elemente benutzen; an meinen Krystallen gab diese Form e keine brauchbaren Messungen. Busz' Krystalle haben, der Figur nach, einen recht verschiedenen Habitus von jenem der mir vorliegenden Krystalle. Es wäre zu wünschen, daß der Fundort bessere Krystalle liefern würde, damit genauere Messungen und optische Untersuchungen vorgenommen werden könnten. Dann wird vielleicht auch das complicierte Zwillingsgesetz einfacher zu deuten sein. Die Dichte (6,43 Busz), sowie die chemische Analyse beweisen die Identität beider Minerale:

	PbO	CuO	$P_2O_5$	$H_2O$
Frejka:	65,09	11,97	10,26	nicht best.
Rüsberg-Dubigk:	63,77	11,79	12,01	12,33

# XXXI. Auszüge.

1. H. Stremme (in Berlin): Über die Beziehungen einiger Kaolinlager zur Braunkohle (N. Jahrb. f. Min., Geol u. Pal. 1909, 2, 91—120).

Verf. beschreibt verschiedene Kaolinvorkommen in ihren Lagerungsverhältnissen, um daraus den Schluß auf ihre Entstehung zu ziehen. Die Einzelheiten können hier nicht wiedergegeben werden. Er kommt zu dem allgemeinen Schlusse, daß die Kaolinlager, in deren unmittelbarer Nähe tertiäre, braunkohlenführende Landbildungen vorkommen, zum größten Teile ihre Entstehung einer ehemaligen Braunkohlendecke verdanken. Auch der Kaolin von Karlsbad in Böhmen soll durch Moorwasser aus Granit entstanden sein, bevor die böhmischen Thermen und Säuerlinge bestanden. Verf. betont aber ausdrücklich, daß auch durch die auslaugende Tätigkeit von Säuerlingen Kaolinlager entstehen (vergl. Gagel und Stremme, diese Zeitschr. 51, 406.

2. F. Rinne (in Leipzig): Durch Entgasung bewirkte Krystallisationen in Schmelzflüssen (Ebenda 129—139).

Die Krystallisationsvorgänge beim sogenannten Puddelproceß erfolgen unter dem Einflusse einer Concentrationsänderung der Schmelze Eisen-Kohlenstoff zugunsten des Eisens. Sie erfolgt, ohne Sinken der Temperatur durch Oxydation des Kohlenstoffes. Die einzelnen Stadien des Processes werden unter Zuziehung von Diagrammen und Mikrophotographien eingehend besprochen.

Als zweites Beispiel für die Krystallisation eines Schmelzflusses zufolge Concentrationsveränderung ohne Temperaturerniedrigung wird das Abdunsten von Blei aus einer Bleisilberlegierung und aus einer Bleigoldschmelze besprochen.

Ref.: E. Kaiser.

3. Luise Hezner (in Zürich): Petrographische Untersuchung der krystallinen Schiefer auf der Südseite des St. Gotthard (Tremolaserie) (Ebenda 1909, Beil.-Bd. 27, 157—218).

Aus der petrographischen Arbeit können hier nur einige allgemeinere Gesichtspunkte herausgenommen werden.

Der als »Tremolaserie« zusammengefaßte Gesteinscomplex lehnt sich im Norden dem die centralen Gotthardgneiße begrenzenden Soresciagneiß concordant an; südlich ist er durch den Dolomitzug abgeschlossen, der dicht bei Airolo O.-W. streichend herüberzieht. Der ausgesprochene petrographische Charakter dieser Gesteine zeigt sich in dem sehr reichlichen Vorhandensein hornblendeführender Gesteine (Amphibolite, Hornblendegarbenschiefer, Übergänge in Phyllite, Quarzite, Glimmerschiefer, Gneiße wie in die mehrfach eingelagerten Carbonatgesteine). In der Hauptsache liegt ein durch Umkrystallisation metamorphosierter Complex sedimentärer Gesteine vor, die aus sandigen und mergeligen Thongesteinen bestanden.

Für die Genesis war nach Betrachtung der älteren Literatur wichtig, festzustellen, ob contactliche oder pneumatolytische Einwirkungen stattfanden. Typische Contactmineralien wurden in keinem der Tremolagesteine nachgewiesen. An pneumatolytischen Mineralien treten Turmalin und sulfidische Erze auf. Es treten auch echte Contactstructuren auf, doch herrschen andererseits wieder Structurbilder, die deutlich für die Einwirkung eines einseitig gerichteten Druckes (Streß) sprechen, wie sie den Gesteinen gewöhnlicher Contacthöfe fehlen. Die Schiefer durchsetzende Quarzgänge sind höchstwahrscheinlich pegmatitisch.

Es muß gefolgert werden, daß reine Contactmetamorphose für die Umwandlung nicht angenommen werden kann, daß pneumatolytische sehr wahrscheinlich vorhanden ist. Die pneumatolytische Einwirkung und die Streßwirkung stehen gleichwertig nebeneinander.

Aus dem speciellen Teil möge die Analyse der isolierten dunklen Hornblende eines Garbenschiefers mit chloritischem Grundgewebe wiedergegeben werden:

	Anfse	chluß		Aus der Formel
	mit Soda:	mit Flußsäure:	Mittel:	berechnet:
$SiO_2$	42,73	_	42,73	42,93
$TiO_2$	1,42	1,32	1,37	1,20
$Al_2\bar{O_3}$	22,61	22,85	22,73	22,32
$Fe_2O_3$	3,24	3,10	3,17	3,14
FeO			7,62	7,87
MnO				-
CaO	9,72	9,56	9,64	9,72
MgO	8,61	8,57	8,59	9,41
$K_2O$		0,98	0,98	0,94
$Na_2O$		2,18	2,18	2,47
$H_2O$ unter 110	0		0,06	
Glühverlus	st —	-	0,97	
F	-		Spur (?)	- Consisted
		Summa	100,04	100,00

Spec. Gewicht 3,13.

Formel:  $17 Ca \ (Mg, Fe)_3 (Si, Ti)_4 O_{12}$   $19 \ (Mg, Ca)_2 Al_4 Si_2 O_{12}$  $10 \ (Na, K)_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ .

Die inhaltsreiche Arbeit gibt noch zahlreiche Einzelheiten über die mikroskopische Ausbildung der Gesteine und deren Einzelcomponenten wie viele Analysen der Gesteine.

Ref.: E. Kaiser.

4. H. Leitmeier (in Graz): Der Basalt von Weitendorf in Steiermark und die Mineralien seiner Hohlräume (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 27, 219-259).

529

Vorkommen: 7 km von Station Wilden unterhalb Graz. Der Basalt ist ein Plagioklasbasalt, von dem eine neue Analyse gegeben wird, und dessen Bestandteile genauer beschrieben werden. In Hohlräumen treten Calcit, Aragonit, Chalcedon und Quarz auf. Zur Widerlegung der oft ausgesprochenen Ansicht, daß es sich um Auslaugungsproducte aus dem Basalte handle, führte Verf. verschiedene Versuche über die Löslichkeit des Basaltes in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Salzsäure, Kohlendioxyd) aus. Er folgert daraus, daß die Auslaugung des Basaltes unmöglich allein Ursache der so reichlichen Kieselsäuremineralien der Hohlräume war. Viel wichtiger soll die Infiltration sein. Aus Versuchen schließt Verf., daß bei Anwendung von Mineralisatoren (wolframsaures Kalium und Aluminiumhydroxyd) Quarz aus wässerigen Lösungen bei sehr niedrigen Temperaturen darstellbar ist, Chalcedon bei Anwendung eines Mineralisator. Kohlensäure im Wasser bewirkt zwar Erhöhung der Löslichkeit, aber keine Umkrystallisation.

Auszüge.

Chalcedon tritt in drei Varietäten auf, von denen die eine ein fein verfilztes Aggregat strahlig angeordneter Garben aus feinen, oft schwach differencierten Leistchen ist, die andere nierenförmige, halbkugelige Überzüge von beträchtlicher Größe in Umhüllungspseudomorphosen nach Aragonit bildet, die dritte feine Überzüge bildet, aus Sphärolith bestehend.

Quarz kommt in Krystallen, direct auf Basalt aufsitzend, von der Farbe eines blassen Amethyst vor.

Aragonit sowohl derb, als auch krystallisiert in Nadeln, auch Zwillinge und Drillinge.

Calcit, Delessit, Pyrit, Natrolith.

Altersfolge: Chalcedon I, Aragonit (Calcit), Chalcedon II, Quarz, Calcit, Chalcedon III.

Ref.: E. Kaiser.

5. J. Kruse (in Münster i. W., später Iserlohn): Das Vorkommen und die Eigenschaften des Anglesits aus dem Siegerlande (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 27, 544—603. — Dissertation, Münster i. W. 1909).

Der Anglesit tritt nur am Ausgehenden der Bleiglanzlagerstätten auf und wird begleitet von drusigem, zerfressenem Bleiglanz, von ebenfalls gut krystallisiertem Cerussit, Spateisenstein, selten von Pyrit, von Chalkopyrit in kleinen Partien und Ouarz.

Ausbildungsweise meist prismatisch durch Vorherrschen des Grundprismas, oder durch Vorwalten von {102} oder {104} oder dicktafelig nach {004}, dünntafelig nach {100}, pyramidal durch {122} oder mit tetraëdrischem Habitus durch halbflächige Ausbildung von {122} oder von {334} oder {142}, rundlich durch gleich starke Ausbildung von {102}, {011}, {110}.

Anglesit von Grube Brüche: {110}, {102}, {011}, {001}, {112} in verschiedenen Combinationen.

Anglesit von Grube Friedrich: {001}, {010}, {110}, {011}, {102}, {111}, {233}, {344}\*, {122}, {133}, {341}\*, {352}\*, {7.11.4}\* (von denen die mit \* bezeichneten Formen für den Anglesit neu sind). Die neuen Formen sind belegt durch die Winkel:

$$(344):(011) = 37^043'$$
 gem.  $37^03'$  ber.  $(3\overline{4}1):(1\overline{4}0) = 1144$ 

```
(\bar{3}\,\bar{4}\,\bar{1}):(\bar{1}\,\bar{1}\,0) = 12^0 0' \text{ gem.}
                                                    11030' ber.
                                                    84 32
   (3\overline{4}1):(110)
                            84 39
   (3\overline{4}4):(444)
                            81 33
                                                    27 15,5
   (3\overline{4}1):(1\overline{2}2)
                            26 55
(7.11.4):(110)
                           17 45
                                                    39 31
   (35\overline{2}):(010)
                            39 43
                                                    62 27
   (35\overline{2}):(014)
                            62 20
                                                    19 51
   (35\overline{2}):(110)
                            19 14
   (\bar{3}52):(010)
                            39 51
                                                    39 34
```

Anglesit von Grube Victoria: {001}, {010}, {100}, {110}, {120}, {130}, {045}\*, {041}, {108}, {106}, {105}, {104}, {102}, {112}, {111}, {224}, {334}, {122}, {144}, {132}, {142}, {142}, {146}, (324), {386}\*, {234}\*, {8.44.3}\*, {341}\*, {451}\*, {561}, {374}\*. Neue Flächen belegt durch:

```
(045):(001) = 46^{\circ} \cdot 3' gem.
                                         45053' ber.
  (04\overline{5}):(004)
                    45 59
                                          45 53
  (374):(110)
                    34 5,5
(8.11.3):(001)
                    81 8 - 810 9'
                                          81 11
                   13 1 -- 13 13
(8.14.3):(110)
                                         12 37
  (234):(004)
                    78 47
                                          78 54
  (231):(110)
                    16 11
                                          16 2
  (234):(402)
                   56 26
                                          56 18
  (\bar{3}41):(\bar{4}10)
                   10 56
                                          11 30
  (\bar{3}41):(110)
                    95 5
                                          95 43
  (4\overline{5}1):(1\overline{4}0)
                    8 58
                                           8 51
  (386):(001)
                    62 18
  (386):(110)
                    37 29
  (386): (411)
                    23 36
```

Anglesit von Grube alter Grimberg: {004}, {040}, {100}, {140}, {120}, {044}, {102}, {142}, {144}, {221}, {122}, {124}, {132}, {324}.

Ätzversuche wurden mit verdünnter, etwa halb normaler Salpetersäure angestellt, lieferten aber keine ganz scharf begrenzten Figuren. Sie beweisen nach Verf., daß, trotzdem die krystallographische Ausbildungsweise mancher Krystalle einen niedrigeren Symmetriegrad andeutet, der Anglesit rhombisch vollflächig krystallisiert.

Die optischen Untersuchungen ergaben folgende Werte:

		$\alpha_1$	$\alpha_2$	(43	$\beta_4$	$\beta_5$	27
He-Linie	$677,8 \mu\mu$	1,8694	1,8684		1,8749	1,8742	1,8850
$N\alpha$	589,6	1,8775	1,8768	1,8771	1,8833	1,8827	1,8933
He	587,6	1,8777	1,8770		1,8836	1,8829	1,8936
Hg	578,0	1,8789	1,8782	1,8783	1,8850	1,8843	1,8950
	546,1	1,8838	1,8832	1,8833	1,8898	1,8893	1,8999
He	501,6	1,8925	1,8918		1,8985	1,8977	1,9084
He	471,3	1,9002	1,8996	-	1,9065	1,9058	1,9169
He~ -	447,1	1,9077	1,8069		1,9137	1,9129	1,9242
Hg	435,8	1,9115	1,9109	1,9409	1,9176	1,9169	1,9284

 $\alpha_1$ ,  $\beta_4$ ,  $\gamma_7$  an Krystall von Grube Victoria,  $\alpha_2$  von unbekanntem Fundort,  $\alpha_3$  von Grube Friedrich,  $\beta_5$  von Grube Brüche.

Scheinbarer Axenwinkel in Kaliumquecksilberjodidlösung, deren n=1,6254,  $2H_{Na}=88^{\circ}22,5',94^{\circ}20',89^{\circ}44'$  an verschiedenen Individuen bestimmt. Auch die Berechnung aus den Axenwinkeln führt auf schwankende Verbältnisse.

Ref.: E. Kaiser.

6. Marg. Schmidt (in Graz): Über das Verhalten der Mischungen von Oligoklas mit Enstatit und Augit im Schmelzfluß (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 27, 604—641).

Verwandt wurden nur künstliche, aus ihren chemischen Bestandteilen synthetisch dargestellte Mineralmischungen.

Es kann hier nur einiges hervorgehoben werden: Ein monokliner Pyroxen bildet sich weder durch Aufnahme von geringen Mengen Ca, noch solchen von Fe. Es handelt sich dabei um eine Polymorphie von  $MgSiO_3$ . Das Auftreten von monoklinen Formen ist abhängig von der Geschwindigkeit der Abkühlung der Schmelze. Bei langsamer Abkühlung bildet sich das mit bedeutenderem Krystallisationsvermögen und Krystallisationsgeschwindigkeit begabte rhombische Mineral.

7. H. Langerfeld (in Münster i. W.): Beiträge zur Kenntnis der structurellen und mineralogischen Eigentümlichkeiten der granitischen Gesteine der Zinnerzlagerstätten in Cornwall (Ebenda, Beil.-Bd. 28, 4—49, 2 Taf.).

Nach dem Erkalten des Granites sind die Granite, wie die durchbrochenen Schiefer in zwei verschiedenen Systemen aufgebrochen, was Anlaß gab zur Intrusion der Elvangänge (Granitporphyre, Quarzporphyre) und zur Entstehung der Zinnerzlager durch posteruptive Exhalationen. Imprägnationsgebiete führen neben Zinnstein, diesen an Menge übertreffend, als ebenfalls secundäre Mineralien Turmalin, Kaolin, Quarz, Topas u. a. Die auftretenden frischen und umgewandelten Gesteine werden in der Arbeit nach dem Mineralbestande eingehend beschrieben. An unveränderten Gesteinen treten Zweiglimmergranite und Granitite mit Schlieren- und Faciesbildungen auf, an umgewandelten Gesteinen Greisen und Turmalingesteine mit mehrfachen Übergängen und Kaolingesteine (Chinastone, Kaolinitfels).

Von den primären Gesteinen ist zu erwähnen, daß die auftretenden Glimmer keine Li-Reaction zeigen, daß als primäre accessorische Bestandteile Apatit, Zirkon, etwas Magnetit und einiger Turmalin, als secundäre der größere Teil des Turmalins, aller Zinnstein, Andalusit, Topas und Flußspat auftreten. Zinnstein ist immer von gänzlich umgewandelter Feldspat- und Glimmersubstanz umgeben.

In den Greisen sind Feldspat und Biotit bis zum völligen Verschwinden verdrängt durch eines oder mehrere der neu gebildeten Mineralien Turmalin, Muscovit, Lithionit, Topas, wobei Biotit vor dem Feldspat verdrängt wurde. Unterschieden werden Turmalingreisen von Topasgreisen, beide Bildungen, wegen des Freiwerdens beträchtlicher Mengen  $SiO_2$ , verbunden mit einer Verquarzung. Turmalingesteine, der Hauptsache nach aus einem Gemenge von Turmalin und Quarz bestehend, treten sowohl als umgewandelte granitische Gesteine wie als Gangausfüllung auf. Als Neubildungen zeigen sich Turmalin, Quarz und etwas Kaolin. Bei dem Umwandlungsproceß wurden Fluor; Bor, Kieselsäure und Wasser in verschiedenen, zeitlich getrennten Perioden in quantitativ wechselnder Zusammensetzung dem Gesteine zugeführt. In den Kaolingesteinen ist der Feldspat völlig kaolinisiert, der Biotit gänzlich verschwunden. Die Granit-

structur ist in den Chinastonen vorzüglich erhalten, in dem Kaolinitfels dagegen völlig verschwunden. Sie führen reichlich Fluorit, dann ohne Turmalin. Der Fluorit muß nach der Kaolinisierung und teilweisen Umwandlung des Feldspats in Lithionglimmer eingewandert sein, was wiederum auf verschiedenartige Processe bei der Umwandlung hindeutet. Die Kaolingesteine haben sich aus normalem Granit durch die Wirksamkeit von F, B, Li und  $H_2O$ , in quantitativ verschieden zusammengesetzten Mengen, gebildet. Ref.: E. Kaiser.

8. C. Bumüller (in Hechingen): Über Kalkspatkrystalle von Oberscheld (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 28, 233—285, 19 Textfig. — Dissertation Marburg).

Bei dem Dorfe Oberscheld, östlich von Dillenburg in Nassau, finden sich schöne Kalkspatkrystalle in Drusen und Klüften des Roteisensteins, des Schalsteins und des Diabases, entweder direct auf dem Gesteine aufsitzend, oder auch auf derbem Kalkspat, Quarz, Schwerspat oder Eisenglanz. Oft treten auch Quarzüberzüge auf Kalkspatkrystallen auf, wobei der Kalkspat teilweise oder ganz aufgelöst ist.

Charakteristisch ist das Fehlen von  $\{0001\}$ , das Auftreten der Combination  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{01\overline{1}2\}$  und das häufige Auftreten von  $\{02\overline{2}1\}$  in immer am besten erhaltenen Formen.

Beobachtete Formen (\* neue Formen):  $\{40\overline{4}0\}$ ,  $\{44\overline{2}0\}$ ;  $\{43.0.\overline{4}\overline{3}.4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{04\overline{1}2\}$ ,  $\{04\overline{1}4\}$ ,  $\{08\overline{8}7\}$ ,  $\{04\overline{4}3\}$ ,  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{04\overline{4}4\}$ , \* $\{0.29.\overline{2}9.4\}$ ,  $\{09\overline{9}4\}$ , \* $\{0.40.\overline{4}\overline{0}.4\}$ ,  $\{0.41.\overline{4}\overline{1}.4\}$ ,  $\{0.43.\overline{4}\overline{3}.4\}$ ,  $\{0.44.\overline{4}\overline{4}.4\}$ ,  $\{0.48.\overline{4}8.4\}$ ,  $\{0.28.\overline{2}\overline{8}.4\}$ ;  $\{54\overline{6}4\}$ ,  $\{43.3.\overline{4}\overline{6}.40\}$ ,  $\{441.3.\overline{4}.8\}$ ,  $\{52\overline{7}3\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{441.24.\overline{6}\overline{2}.20\}$ ,  $\{25.43.\overline{3}\overline{8}.42\}$ ,  $\{20.44.\overline{3}\overline{4}.9\}$ ,  $\{49.44.\overline{3}\overline{0}.8\}$ ,  $\{53\overline{8}2\}$ ,  $\{32\overline{5}4\}$ ,  $\{19.43.\overline{3}\overline{2}.6\}$ ,  $\{7.5.\overline{4}\overline{2}.2\}$ ,  $\{44.8.\overline{4}\overline{9}.3\}$ ,  $\{43\overline{7}4\}$ ,  $\{9.7.\overline{4}\overline{6}.2\}$ ,  $\{6.5.\overline{4}\overline{1}.4\}$ , \* $\{18.42.\overline{3}\overline{0}.5\}$ , \* $\{25.20.\overline{4}\overline{5}.3\}$ ,  $\{43\overline{4}4\}$ , \* $\{8.36.\overline{4}\overline{4}.44\}$ , \* $\{45.25.\overline{4}\overline{0}.4\}$ .

An Combinationen an Calcit von Oberscheld, ohne nähere Angabe der Grube, werden beschrieben und ebenso wie die folgenden, zum großen Teile auch abgebildet:  $\{49.43.\overline{32}.6\}, \{02\overline{2}4\}; \{02\overline{2}4\}, \{24\overline{3}4\}; \{02\overline{2}4\}, \{44.24.\overline{62}.20\}; \{52\overline{73}\}, \{32\overline{5}4\}, \{40\overline{4}4\}; \{40\overline{4}0\}, \{54\overline{64}\}, \{25.43.\overline{38}.42\}, \{02\overline{2}4\}, \{04\overline{4}2\}.$ 

Calcit von der Grube Anna zeigte die Combinationen:  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{14.8.\overline{1}9.3\}$ ,  $\{45.25.\overline{4}\overline{0}.4\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{44\overline{2}0\}$ ,  $\{0.40.\overline{4}0.4\}$ ;  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{14.8.\overline{4}9.3\}$ ,  $\{15.25.\overline{4}\overline{0}.4\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{14\overline{2}0\}$ ,  $\{0.40.\overline{4}\overline{0}.4\}$ ;  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{14.8.\overline{4}9.3\}$ ,  $\{45.25.\overline{4}\overline{0}.4\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{14\overline{2}0\}$ ;  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{14.8.\overline{4}\overline{9}.3\}$ ,  $\{45.25.\overline{4}0.4\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{25.20.\overline{4}\overline{5}.3\}$ ;  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{0.44.\overline{4}\overline{4}.4\}$ ,  $\{45.25.\overline{4}\overline{0}.4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{40\overline{4}4\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{24\overline{3}4\}$ ,  $\{32\overline{5}4\}$ ,  $\{7.5.\overline{4}\overline{2}.2\}$ ,  $\{43\overline{7}4\}$ ,  $\{9.7.\overline{4}6.2\}$ ,  $\{44.24.\overline{6}2.20\}$ ,  $\{44.8.\overline{4}\overline{9}.3\}$ ,  $\{6.5.\overline{4}\overline{4}.4\}$ ,  $\{44\overline{2}0\}$ ,  $\{25.20.\overline{4}\overline{5}.3\}$ .

Calcit von der Grube Eiserne Hand zeigte die Combinationen:  $\{32\overline{5}4\}$ ,  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{0.14.\overline{4}.4\}$ ,  $\{40\overline{4}0\}$ ;  $\{10\overline{4}0\}$ ,  $\{04\overline{4}2\}$ ;  $\{3254\}$ ,  $\{02\overline{2}4\}$ ;  $\{24\overline{3}4\}$ ;  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{53\overline{8}2\}$ ;  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{0.28.\overline{2}8.4\}$ ,  $\{53\overline{8}2\}$ ,  $\{04\overline{4}3\}$ .

Calcit vom Auguststollen zeigte:  $\{13.0.\overline{13}.1\}$ ,  $\{0.14.\overline{14}.1\}$ ,  $\{01\overline{12}\}$ .

Calcit vom Rumpelsberg wies auf:  $\{40\overline{4}1\}$ ,  $\{04\overline{4}1\}$ ,  $\{02\overline{2}1\}$ .

Calcit von der Grube Elise unterhalb Paulswasen zeigte:  $\{21\overline{3}1\}$ ,  $\{19.13.3\overline{2}.6\}$ ,  $\{10\overline{4}1\}$ .

Calcit von der Grube Karoline:  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{49.44.\overline{3}\overline{0}.8\}$ ,  $\{43\overline{7}4\}$ ,  $\{9.7.\overline{4}\overline{6}.2\}$ ,  $\{40\overline{4}0\}$ ,  $\{04\overline{4}2\}$ .

Calcit von der Grube Prinzkessel:  $\{02\overline{2}1\}$ ,  $\{13\overline{4}1\}$ ,  $\{h k \overline{l} i\}$ ,  $\{10\overline{4}1\}$ ,

533

 $\{08\overline{8}7\}; \{02\overline{2}1\}, \{0.13.\overline{13}.4\}; \{02\overline{2}4\}, \{09\overline{9}4\}; \{02\overline{2}4\}, \{0.29.\overline{2}9.4\}, \{0.48.\overline{18}.4\}, \{48.42.\overline{3}\overline{0}.5\}, \{40\overline{4}4\}.$ 

Calcit von der Grube Königszug:  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{01\overline{1}2\}$ ,  $\{20.11.\overline{3}\overline{4}.9\}$ ,  $\{02\overline{2}4\}$ ;  $\{11.3.\overline{4}\overline{4}.8\}$ ,  $\{02\overline{2}4\}$ ,  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{53\overline{8}2\}$ ,  $\{10\overline{4}4\}$ ;  $\{13.3.\overline{4}\overline{6}.40\}$ ,  $\{0hhi\}$ ,  $\{04\overline{4}2\}$ ,  $\{hhi}$ ;

Calcit von der Grube Beilstein:  $\{2 + \overline{3} + \}$ ,  $\{0 + \overline{2} + \overline{4}\}$ ,  $\{0 + h h i\}$ ;  $\{2 + \overline{5} + \overline{3}\}$ ,  $\{0 + \overline{4} + \overline{4}\}$ . Zwillinge nach  $\{0 + \overline{4} + \overline{2}\}$ .

Die für Calcit neuen Flächen sind durch folgende Winkelangaben belegt:

				Ger	ness	en.				Berec	hne	t:
	M	itte	1:	1	Max.	:		Min.	•			
$(8.36.\overline{44}.11):(02\overline{2}1) = 1$	240	4'	0''	240	4'	30''	240	0'	30''			
$(8.36.\overline{4}\overline{4}.41):(0\overline{4}44)$	29	18	30	129	19	30	129	17				
$(40.\overline{15}.\overline{25}.1): (45.\overline{40}.25.1)$	76	24		76	26		76	23		760	28'	
$(40.\overline{15}.\overline{25}.1):(25.15.\overline{4}0.1)$	43	42		43	36		43	28		43	34	
$(40.\overline{15}.\overline{25}.1):(40.\overline{25}.\overline{15}.1)$	16	40		16	44		16	37		16	40	
$(10.0.\overline{1}\overline{0}.1):(10.\overline{1}\overline{0}.0.1)$	64									60	59	45''
$(25.20.\overline{4}\overline{5}.3):(\overline{2}\overline{5}.45.\overline{2}\overline{0}.3)$	67	6	30	67	9	30	67	5		67	8	36
$(25.20.\overline{45.3}): (45.\overline{20}.\overline{25.3})$	52	30		52	32		52	28		52	29	16
$(25.20.\overline{45}.3):(20.25.\overline{45}.3)$	11	23	30	4.4	24		4.4	23		4.4	23	48
$(02\overline{2}1):(0.29.\overline{2}\overline{9}.4)$	18	54		18	55		18	52		18	53	35
$(02\overline{2}1):(0.18.\overline{1}8.1)$	23	38	30	23	40		23	37	30	23	39	30
$(18.\overline{30}.12.5):(02\overline{2}1)$	37	49	30	37	52		37	48		37	53	12
$(48.\overline{3}\overline{0}.42.5):(40\overline{4}4)$	86	40		86	58		86	36		86	56	

Stufen von der Grube Eiserne Hand zeigen drei verschiedene Generationen von Calcitkrystallen vereinigt, derart, daß die Substanz der zweiten Generation wieder verschwunden ist und einen Hohlraum bildet, zwischen den Krystallen erster Generation mit  $\{2431\}$  und denen dritter Generation, wasserhellen Krystallen mit teilweise verzerrten und gekrümmten Flächen, entweder ausschließlich  $\{02\overline{2}1\}, \{53\overline{8}2\}$  oder  $\{02\overline{2}4\}, \{53\overline{8}2\}, \{0.28.\overline{2}8.4\}, \{04\overline{4}3\}$  zeigend. Diese Krystalle dritter Generation setzten sich ab auf einer Schutzhülle, die den äußersten Teil der Krystalle zweiter Generation erhielt.

Der Verf. gibt eine ausführliche Zusammenstellung der bis jetzt beschriebenen Vorkommen von Galcitzwillingen nach {0112}, sowie endlich ausführliche Tabellen der am Calcit beobachteten Krystallformen, anschließend an die Tabellen von Irby (Ausz. diese Zeitschr. 3, 612—626), geordnet nach verschiedenen Gruppen, unter Ausscheidung und besonderer Aufzählung der unsicheren Formen. Für die von Irby nicht angegebenen Formen wird die Literatur und der Fundort angegeben. Auf diese wichtigen Tabellen kann hier nur verwiesen werden.

9. Franz Hundeshagen (in Stuttgart): Über die Anwendung organischer Farbstoffe zur diagnostischen Färbung mineralischer Substrate (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 28, 335—378).

Es wird zunächst eine Übersicht über ältere Angaben der unterscheidenden Anwendung von Farbstoffen bei mineralogischen Arbeiten gegeben und dann das Resultat eigener langer Untersuchungen mitgeteilt.

Die Bezeichnungsweise für die verschiedenen Färbungen wird aus der

Organohistologie übernommen. Körper, die eine besondere Wahlverwandtschaft zu basischen Farbstoffen besitzen, werden als basophil bezeichnet, solche, die sich mit sauren Farbstoffen färben, als acidophil oder oxyphil, und solche, die beide Arten von Farbstoffen zu binden vermögen, als amphophil oder, wo sich beide Affinitäten ungefähr die Wage halten, neutrophil. Bei Behandlung mit gemischten Lösungen geeigneter saurer und basischer Farbstoffe bedingt Oxyphilie nur eine Färbung mit dem sauren, Basophilie nur eine Färbung mit dem basischen Farbstoff, während Amphophilie eine Mischfärbung erzeugt. Bei Körpern mit verschiedener Chromatophilie wird durch successive Behandlung mit entsprechenden Farbstofflösungen jedes Substanzteilchen mit der seiner specifischen Affinität entsprechenden Färbung versehen.

Oxyphilie ist bedingt durch im Molekül enthaltene basische Gruppen, Basophilie durch saure Gruppen, Amphophilie durch Vorhandensein beider Gruppen im Körper. Durch den Wechsel des Verhältnisses basischer und saurer Gruppen im Molekül ergeben sich die mannigfaltigsten Übergänge der Chromatophilie. Durch kleine Mengen von zufällig beigefügten Substanzen entgegengesetzter Affinität kann eine andere Art der Chromatophilie, als die typische, vorgetäuscht werden: Pseudofärbungen, pseudobasophile bezw. pseudooxyphile Körper. pseudochromatisch gebundene Farbstoff wird schon durch neutrales Wasser mehr und mehr ausgelaugt, während der typisch gebundene Farbstoff von diesem nicht oder nur wenig beeinflußt wird. Die Färbungen lassen sich durch successive Behandlung des gefärbten Körpers mit einem mild wirkenden sauren, bezw. basischen Agens ausziehen. Durch solches Ausziehen läßt sich das Präparat in den Zustand der typischen Chromatophilie (Operation als »Anathese« bezeichnet) zurückführen, derart, daß dann die typische Färbung des Körpers beobachtbar wird, unbeeinflußt durch pseudochromatische Vorgänge. Bestimmte Substanzen verhalten sich oft nahe verwandten Farblösungen gegenüber verschieden, indem sie oft die eine leicht aufnehmen, nahe verwandte aber nicht.

Neben den chemischen Voraussetzungen ist noch der physikalische Zustand der Substrate zu beachten. Die Bindung des Farbstoffes ist wesentlich mit eine Function der Fläche und des Molekularbaus, von welchen Factoren auch die Fähigkeit, den absorbierten Farbstoff bei der Chromatolyse wieder abzugeben, wesentlich abhängt. Der Gegensatz ist besonders groß bei einem Vergleich des Verhaltens ein und derselben Substanz im amorphen und krystallinen Zustand gegenüber Farbstoffen. Der letztere Zustand bildet direct ein Hindernis für die Entfaltung der chromatophilen Eigenschaften.

Diese in der Organohistologie beobachteten Erscheinungen spiegeln sich wesentlich im chromatostatischen Verhalten der Mineralstoffe wieder. Auch hier sind neben indifferenten Körpern typisch oxyphile, typisch basophile, typisch amphophile in verschiedenen Abstufungen zu unterscheiden, ebenso pseudochromatische Färbungen zu beobachten. Sie sind auch anathetische Operationen; auch der physikalische Zustand ist von ausschlaggebender Bedeutung. Verf. stellt die allgemeine Regel auf: Färbbar sind nur Körper von »mangelnder oder in niederem Grade entwickelter krystallographischer Individualisierung«, am intensivsten färbbar sind gelatinöse, feinkörnig amorphe, krypto- bis mikrokrystalline, feinschuppige oder feinfaserige Aggregate, sofern die Mineralsubstanz überhaupt chromatophil ist. Mit krystalliner oder glasiger Entwicklung schwindet bei an sich chromatophilen Körpern die Fähigkeit zur Bindung der Farbstoffe.

Im allgemeinen bedient man sich nicht zu concentrierter, intensiv gefärbter, wässeriger Farbstofflösungen, wobei das zu färbende Medium zur Erzielung bestimmter Effecte schwach anzusäuern, alkalisch zu machen oder mit Alkohol zu versetzen ist.

Es werden zahlreiche Beispiele angeführt, von denen nur einige hier mitgeteilt werden können. Ausschließliche typische Oxyphilie unter den Mineralkörpern zeigen solche Oxyde und ihre Hydrate, die ausschließlich elektropositiven Charakter besitzen und ausgesprochene Basen sind. Typische Oxyphilie zeigen Oxyde und Hydrate der Erdalkalien, besonders Magnesia. Natürlicher und künstlicher Periklas wie Brucit sind indifferent, während das amorphe oder das kryptokrystalline Oxyd und das daraus hervorgehende amorphe Hydrat stark oxyphil sind.

Oxyde von chemisch amphoterem Charakter (gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen sauer oder elektronegativ) zeigen sich auch mehr oder weniger deutlich amphochromatophil. Krystallisierte Thonerde, Korund, Diaspor, Hydrargillit sind nicht färbbar. Die Sesquioxyde von Eisen und Chrom zeigen geringes Farbenbindungsvermögen.

Kieselsäure zeigt rein basophilen Charakter und nimmt basische Farbstoffe in sehr fester, selbst gegen ziemlich starke Säuren widerstandsfähiger Form auf. Auch bei Kieselguhr zeigt sich die Basophilie. Quarz, Chalcedon, Tridymit sind indifferent.

Chemisch neutrale Mineralstoffe sind gegenüber Färbungen indifferent, so im allgemeinen die Sulfate, Chromate, Carbonate, Sulfide, Haloidsalze (außer Fluoriden) u. a.

Krystallisierte Silicate zeigen sich nicht färbbar. Stark chromatophil, im allgemeinen basophil, sind natürliche oder künstliche amorphe und kryptokrystalline Silicate sowohl im wasserhaltigen wie im geglühten wasserfreien Zustande, z. B. Meerschaumgruppe, Plombierit, Talk, Serpentin, manche Glimmer und glimmerähnliche Mineralien. Durch Säuren leicht zersetzbare, an sich nicht färbbare krystalline Silicate können durch Anätzen mit Säuren in der zersetzten, amorphe Kieselsäure abscheidenden Oberflächenschicht stark basophil werden (Olivin, Zeolithe). Kaolin zeigt eine eigentümliche Amphochromatophilie, die Verf. durch folgende Structurformel zu erklären sucht:

$$Si \stackrel{OH}{\stackrel{O}{\stackrel{O}{\longrightarrow}}} AlOH$$

$$O$$

$$Si \stackrel{O}{\stackrel{O}{\longrightarrow}} AlOH$$

$$OH$$

Die mit dem Si-Reste verbundenen Hydroxyle sollen lediglich basophil, die mit dem Al-Rest verbundenen Hydroxyle sollen, der Natur des amphoteren Aluminiumoxyds und der Art der Farblösung entsprechend, einmal als basophile, ein andermal als oxyphile Gruppen fungieren.

Krystallisierte Zeolithe ermangeln der Chromatophilie, während natürliche amorphe und kryptokrystalline, wie künstliche Zeolithe stark chromatophil, insbesondere basophil sind. Durch Entwässerung wird bei den krystallinen Zeolithen, allerdings bei verschiedenen, auch bei analogen Mineralien in sehr verschiedenem Grade, die Chromatophilie geweckt. Mäßig geglüht verhält sich Prehnit so gut

wie indifferent, Heulandit, Laumontit, Desmin schwach basophil, Analcim, Chabasit, Comptonit, Phillipsit und Harmotom ausgesprochen basophil, endlich Natrolith, Apophyllit, Plombierit stark basophil.

Verf. betont selbst, daß an eine streng systematische Verwertung der von ihm besprochenen Farbenreactionen im analytischen Sinne nicht zu denken ist, daß aber die Methode sehr geeignet ist, differentielle Färbungen, im Dünnschliff oder im Handstück, versteckter Structurverhältnisse oder von einzelnen Mineralien hervorzurufen, die wegen zu geringer Größe der Beimischung auf anderem Wege der Beobachtung entgehen. Verf. bespricht zahlreiche Beispiele, an denen er diese differentielle Färbung ausführte.

Ref.: E. Kaiser.

10. R. Brauns (in Bonn): Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der devonischen Eruptivgesteine im Gebiete der Lahn und Dill (4. Teil) (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 27, 261—325)—(2. Teil) (Ebenda, Beil.-Bd. 28, 379—420).

Verf. gibt in diesen wesentlich petrographischen Arbeiten einen Überblick über die mineralogischen und chemischen Eigenschaften der Eruptivgesteine des Mitteldevons und des Oberdevons, die folgendermaßen eingeteilt werden.

#### Eruptivgesteine des Mitteldevons:

- 1) Körnige Gesteine im Niveau der Wissenbacher Schiefer: Essexit, Essexitdiabas, Glimmerdiabas, Hornblendediabas und Amphibolpikrit.
- 2) Porphyrische Gesteine: Diabasporphyrit, Augitporphyrit, Labrador-porphyrit.
- 3) Porphyrische dichte oder blasige, an der Oberfläche öfter glasige Diabasgesteine (Oberstes Mitteldevon, begleitet von mächtigen Lagern von Schalstein und Bombenhaufwerken).
  - 4) Keratophyrgesteine, Lahnporphyre, Quarzporphyr oder Quarzkeratophyr.

## Eruptivgesteine des Oberdevons:

- $\parallel$ ) Intrusiver Diabas, der bekannte und weit verbreitete Diabas im engeren Sinne, mit diabasisch-körniger Structur.
- 2) Pikrit, bisweilen durchsetzt von saurem, grobkörnigem Feldspatdiabas und basischem Pikritporphyrit.
- 3) Blasiger, an der Oberfläche glasiger, auch variolitischer Diabas, oft mit Stromoberfläche, begleitet von Schalstein und Bombenhaufwerken. Bildet die Decke des oberen Oberdevons, daher Deckdiabas und Deckschalstein.

Über die vielfachen Einzelheiten dieser Arbeiten kann in dieser Zeitschrift im Auszuge nicht berichtet werden. Es muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

Es wird eine Analyse eines Feldspates aus einem hellen grobkörnigen Feldspatdiabas gegeben, der gangförmig im Pikrit von Steinperf (Blatt Eibelshausen) auftritt (I). Analyse von de Wyl, s. S. 537 oben.

Unter II. ist eine ältere Analyse von Senfter von einem Feldspat aus dem grobkörnigen Feldspatdiabas von Tringenstein, der dort ebenfalls in Verbindung mit Pikrit auftritt, zugefügt. Der analysierte Feldspat steht nach der Analyse dem Oligoklas nahe, doch ist zu beachten, daß das Mineral nach

	I.	II.
$SiO_2$	63,13	60,37
$Al_2O_3$	22,59	19,24
$Fe_2O_3$	1,32	1,10
FeO		3,75
CaO	3,02	2,47
MgO	1,06	1,24
$Na_2O$	8,10	9,04
$K_2O$	0,99	1,38
$H_2O$		1,44
	100,21	100,00

Beobachtungen unter dem Mikroskop starken Zerfall erlitten hat, unter Ausscheidung von Kalk und Neubildung von Prehnit und Albit.

Ref.: E. Kaiser.

11. Alfred Bergeat (in Königsberg i. Pr., früher in Clausthal): Der Granodiorit von Concepción del Oro im Staate Zacatecas (Mexico) und seine Contactbildungen (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 28, 421—573; 19 Tafeln, 4 Karte, 13 Figuren).

Concepción del Oro ist ein kleiner Minenort im äußersten Nordosten des Staates Zacatecas, wenige Wegstunden östlich von der Districtshauptstadt Mazapil entfernt. In der Umgebung von Concepción del Oro werden Jura- und Kreideablagerungen unter starken Erscheinungen der Contactmetamorphose von einem Eruptivstock durchbrochen, der im wesentlichen als Granodiorit zu bezeichnen ist. An Erzlagerstätten treten auf: 4) Metasomatische, stets kupferkiesführende Contactlagerstätten. 2) Der Kupfererzgang El Placer im Granodiorit. 3) Bleizinkerzlagerstätten im Kalkstein. 4) Goldquarzgänge. Die letzteren sind wahrscheinlich secundär, entstanden bei der Verwitterung etwas Gold führender Contactlagerstätten. 4 und 2 stehen mit Sicherheit, 3 wahrscheinlich mit dem Empordringen des Granits in genetischem Zusammenhange.

Die Granodiorite schwanken, außerhalb der durch die Aufnahme durchbrochener Jura- und Kreidekalke veränderten Zone, zwischen aplitischen Quarz-Orthoklasgesteinen und dunklen, fast ganz quarzfreien dioritischen Gemengen von reichlichem Pyroxen, Glimmer und Hornblende mit verschiedenen Plagioklasen. Aplite treten als Injectionsschlieren innerhalb des Massivs, dunkle Gesteinsabarten als Randfacies und in Concretionen oder Schlieren in der Hauptmasse auf. Auf die eingehende petrographische Beschreibung der Gesteine kann nur hingewiesen werden.

An Minerallagerstätten im Granodiorit treten auf:

Turmalingänge.

Ausscheidungen von Quarz, Orthoklas, Eisenglanz und Kupferkies, ebenso wie die Turmalingänge pneumatolytischer Herkunft.

Kupfererzgang El Placer zu Aranzazú (mit Umwaudlung des Granodiorits in Epidot und Uralit), jünger als die Contactlagerstätten. Die Ausfüllung zeigt eine massige Structur und besteht aus Kupferkies, Pyrit, Arsenkies, etwas Bleiglanz, Quarz, etwas Steinmark, viel Calcit. Aus speciellen Beobachtungen wird geschlossen, daß der Erzgang El Placer ein längs einer Spalte hochgradig umgebildeter, metasomatisch durch Neubildungen ersetzter Granodiorit ist. In der

Nachbarschaft hat eine verschieden starke Umbildung des Granodiorits in Epidot stattgefunden.

Turmalinkupfererzklüfte bei Catarroyo, mit quarziger Gangart und braunem Turmalin.

Die Contacterscheinungen sind, wie schon angeführt, wichtig für die Erzlagerstätten. Es sind zu unterscheiden einmal en dogene Contacterscheinungen durch Ausbildung einer besonderen Randfacies an der Grenze des Granodioritstockes und eine durch Kalkaufnahme verursachte Ausscheidung von Granat und Diopsid. Andererseits treten exogene Contacterscheinungen auf durch Umwandlung des Kalksteins in Marmor, der kieselsäurereicheren Kalksteine in hornfelsartige, wollastonitführende Gesteine mit Granat, Wollastonit, Diopsid, Vesuvian, Epidot, seltener Zoisit und Hornblende, stellenweise auch Dipyr), weiterhin durch Ansiedlung, mitunter in großen Massen, von Kupferkies und Pyrit, stellenweise Magnet- und Roteisenstein, Zinkblende, seltener Fahlerz mit Quarz. Von den endogenen, nicht durch Stoffaufnahme bedingten Veränderungen ist ein Plagioklasvorkommen vom Wasserfall vor Aranzazi, geknüpft an eine Injection in Contactbildungen aus braunem Vesuvian, blauem Marmor und verschiedenfarbigem Granat. Es besteht aus einem Faserplagioklas, ganz durchwachsen von Körnern und ringsum ausgebildeten Individuen von Diopsid und von Granatkörnchen, oder aus derbem Faserplagioklas in inniger Durchwachsung mit verschiedenfarbigem, zumeist pechbraunem Granat (als Plagioklas-Granatfels zu bezeichnen). Der Plagioklas besteht aus einer nicht durchaus parallelen Verwachsung prismatischer oder schmal tafel- oder leistenförmiger Individuen; spec. Gewicht 2,52-2,53; sehr lebhafte Na-Reaction; Brechungsexponent für Rot ist für  $\alpha_1$  und  $\gamma_4$  ungefähr 1,544. Unter dem Mikroskop zeigt er eingeschlossen massenhaft Körner und Kryställchen von Diopsid und Titanit, vereinzelt Zirkon, Epidot als Umwandlungsproduct. Sie sind von den normalen Gesteinsplagioklasen (Oligoklas bis Oligoklasandesin), mit denen sie verwachsen sind, nicht unterschieden. Längs der Faserung umschließen sie Opal, untergeordnet Calcit, ein zeolithisches Mineral, höchstwahrscheinlich Chabasit, der auch in kleinen Krystallen beobachtet wurde.

Durch Kalkaufnahme bildeten sich Ausscheidungen von Granat und Diopsid im unmittelbaren Contact, wobei der Granat oft als Zwischenklemmungsmasse zwischen Feldspatleisten auftritt. Ein Ganggestein von Piedra cargada zeigt ganz vorzüglich die Resorption von Kalkstein durch das Magma, derart, daß das aus saurem Plagioklas, Diopsid, Granat und Titanit bestehende Gestein längs der Grenze vollständig in Granat umgewandelt ist und keine scharfe Grenze gegen den aus dem Kalkstein hervorgegangenen Granatfels erkennen läßt, ebenso wie die Grenze des Granodiorits gegen die contactmetamorphen Granatfelsbildungen (Granatsaum des Granodiorits, namentlich an der Grenze gegen Nerineenkalke). Die Grenze zwischen dem Granodiorit und dem Granatfelssaum ist gewöhnlich ganz scharf. Dünnschliffe zeigen, daß das Eruptivgestein fast restlos und übergangslos in feinkörnigen Granatfels mit mehr untergeordneten Beimengungen von farblosem Diopsid, Wollastonit, Quarz und Calcit umgewandelt ist. Die mikroskopischen Eigenschaften werden genau beschrieben. Es folgt daraus, wie aus chemischen Untersuchungen, da erhebliche Kalkzufuhr stattgefunden hat, daß bei der Umbildung des Granodiorits in den Granatsaum eine intensive Durchgasung, vor allem eine massenhafte Kohlensäureentwicklung eine Rolle gespielt haben muß.

Die exogenen Contacterscheinungen zeigen sich zunächst in eigentlicher Contactmetamorphose. Die umgewandelten Sedimente bestehen fast nur aus Kalksteinen mit oft beträchtlichem Kieselsäuregehalt, aber ohne nennenswerte Mengen von Magnesia, Eisen und Thonerde. Trotzdem man hiernach als Contactproducte nur Marmor und thonerdefreie Kalksilicate erwarten sollte, bildet doch ein eisenreicher Granat das wichtigste, stellenweise massenhaft auftretende Contactmineral. Das Auftreten von Granat, wie von Diopsid, Vesuvian, Dipyr und Epidot lehrt, daß zur Bildung dieser Contactgesteine eine Stoffzufuhr seitens des Eruptivgesteins notwendig gewesen ist. Sandigen Quarz führende Gesteine des Portland lieferten andere Contactgesteine, quarzreiche Wollastonithornfelse. Die makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften der verschiedenen Contactgesteine werden näher beschrieben: Epidotführender Marmor, dipyrund diopsidführender Kalkstein (Dipyrkalk vom Picacho de la Abra enthalt Skapolith in bis 6 mm langen, etwa 0,5 -0,75 mm dicken, faserigzackigen Prismen  $\{140\}, \{400\}, Na_2O$ -Gehalt  $2,65^{\circ}/_{0}$ , kein Kali, sodaß dieser Dipyr zu den natronärmsten Vorkommnissen dieses Minerals gehört; spec. Gewicht 2,62, Lichtbrechung ca. 4,55; Diopsid in 2-3 mm langen und breiten, 0,5 mm dicken Blättchen, mit viel Calciteinschlüssen; Hauptfläche des Diopsids (100), mit Flüssigkeitseinschlüssen). Wollastonitgesteine mit Wollastonitbildung längs Spalten und Klüften der Schichten, verwachsen in radialstrahligen und parallelfaserigen Aggregaten mit Granat und Calcit. Die auch aus den kieselsäurearmen Kalken entwickelten Wollastonitgesteine können nur bei Kieselsäurezufuhr gebildet sein. Aus den kieselsäurereicheren Schichten des Portland haben sich Quarzwollastonithornfelse, des Kimmeridge Wollastonitkalkfelse von schieferig plattiger Absonderung gebildet, ebenfalls unter Kiselsäurezufuhr. Türkis wird aus diesen Contactschichten von Burckhardt angegeben 1). Granat und Vesuvianfelse am unmittelbaren Contact, beide auch mit Calcit und untergeordneten anderen Silicaten, wie Diopsid und Skapolith, und häufig mit mindestens untergeordnetem Kupferkiesgehalt. Der Granatfels besteht entweder aus rotbraunem Granat, innig mit körnigem Orthoklas, scheinbar auch mit faserigem Plagioklas, mit Quarz, Hornblende und Epidot durchwachsen, mit ausgezeichneter schaliger Structur, oder aus gelbgrünem Granat, nur mit Calcit und Kiesen durchwachsen. Wo die Randzone des Granodiorits in den Granatsaum umgewandelt ist, fehlt eine scharfe Grenze gegen den Granatfels. Die in den verschiedensten Horizonten des Kalksteingebirges enthaltenen Hornsteinknauern wurden zuerst in Granatfels umgewandelt, und zwar von außen nach innen, wobci wiederum eine Stoffzusuhr stattgefunden haben muß, da ihnen primär der zur Granatbildung notwendige Kalk und Thon fehlte. Granat neigt zur Bildung von flächenumgrenzten Drusen und von Krystallen mit { 110}, { 112}, bald die eine, bald die andere Form vorherrschend. Wasserhelle Krystalle zeigen optische Anomalien, dem dodekaëdrischen Typus entsprechend, auch durch {112} beeinflußt. Vesuvian mit Säulchen {110}, {100} und stumpfpyramidaler Endigung, im Dünnschliff gelblich, mit deutlichem Pleochroïsmus ω > ε. Drusiger Vesuvianfels (Bruchstücke) im Arcotale zeigt olivenfarbige, prismatische, seltener pyramidale Krystalle mit vorwaltend (110), (111), (100), untergeordnet (001), (101), (311), (331), (310). Zwischen Concepción und

<sup>4)</sup> Es wird eine Analyse des hauptsächlichsten Türkis vorkommens jener Gegend (von Santa Rosa bei Mazapil) von V. v. Vigier mitgeteilt:  $H_2O$  bei 4000, 4,00, über 4000 18,33, CuO 8,84,  $SiO_2$  4,70,  $Al_2O_3$  31,60,  $P_2O_5$  34,89; Summe 96,36. Blau; ziemlich hart.

Hie

Aranzazú ist das schönste Vesuvianvorkommen freigelegt worden, von hellbrauner, teilweise auch grüner Farbe. Analyse von M. Dittrich:

		Berechnet auf 100:	Molekularzahlen:	
$SiO_2$	36,04	35,90	0,5943 0,6032	,
$TiO_2$	0,72	0,72	0,0089	
$Al_2\tilde{O}_3$	15,62	15,56	0,1522 0,1756	
$Fe_2O_3$	3,75	3,75	0,0234	
FeO	0,65	0,65	0,0090	
MqO	3,88	3,87	0,0958 } 0,7544	
CaO	36,40	36,26	0,6463	
$Na_2O$	0,34	0,34	0,0055	
$K_2 \tilde{O}$	0,08	0,08	0,0008 } 0,1657	7
Glühverl. ( $H_2$	0) 2,87	2,87	0,1594	
	100,39	400,00		
eraus berechne	t:			
IV	111	II I		
R	R	R $R$	0	
1.89	4.06	2.27 1	8,00,	

womit sich der Vesuvian von Aranzazú sehr wohl in die von Weingarten (Ausz. diese Zeitschr. 29, 298) zusammengestellte Reihe einfügt. Der Vesuvian zeigt ausgezeichnete, durch optische Anomalie erkennbare Zonarstructur. Apatit im Granatfels ist nur im Dünnschliffe erkennbar und zeigt gegenüber dem Apatit des Granodiorits eine unscharfe Umgrenzung und große Flüssigkeitseinschlüsse. Granatdiopsidfels der Grube Aranzazú, mit Kupfererzführung, läßt die Umwandlung und Verdrängung eines Diopsidfelses durch eingewanderten Granat erkennen, indem sich von den größeren Granatausscheidungen aus in den Diopsid hinein zahlreiche engmaschige Netze von Granat ziehen, wobei der Diopsid in den einzelnen getrennten Teilen dieselbe Orientierung zeigt.

Die Erzlagerstätten, die im Contacte vom Granodioritmagma her in das Nebengestein eingewandert sind, bestehen vor allem aus Sulfiden und Oxyden des Eisens und Sulfiden des Kupfers neben untergeordneten sonstigen Schwermetallverbindungen. Die wichtigsten Gruben liegen in nächster Nähe des Contacts. Die Contactlagerstätten zeigen das Auftreten von Kupferkies mit reichlichem Granat, mit mehr oder minder auffälligen mineralogischen Unterschieden.

Aus den speciellen Beobachtungen der Lagerstätten einer östlichen Gruppe möge angeführt werden, daß auf der Grube Cabrestante der älteste Bergbau auf Gold in dem dort fließenden Arroyo de la Plata umging. In oberen Teufen wird jetzt noch Gold gewonnen. Auch der Kupferkies der Contactlagerstätten besitzt einen Gold- und Silbergehalt. Auf der Grube Cabrestante treten auf: sehr viel Granat, Calcit, Pyrit, Kupferkies, Eisenglanz, Magnetit, etwas Quarz, hier und da Zinkblende, hellgrüne asbestartige Hornblende. Pyrit in prachtvollen Krystallen, meist dicktafelig nach zwei Flächen von {100}, daneben {321}, {210}, {411}, sehr selten {543}; gewöhnlich gestreift nach {210}; in verschiedener Ausbildung der Combinationen. Pyrit findet sich auch in losen sinterigen Aggregaten von Orthoklas mit unter dem Mikroskop erkennbarem {001}, {010}, {140}, {101}, jünger wie der Pyrit. Jüngere Mineralbildungen: Chalcedonartige Sinter in strahligblätterigen oder blätterigfaserigen, auch feinfaserigen Aggregaten aus Quarz und Pseudochalcedon. — Auf der Grube Catar-

royo tritt Eisenspat in größerer Menge auf, in inniger, feinkörniger Vermengung mit Magnetit. — Auf der Grube Promontorio hat man einen Riesenmarmor angefahren, mit mindestens fußgroßen Spaltflächen von Calcit mit Zwillingsstreifen nach {0112}, in Hohlräumen mit Calcitkrystallen {2131} von einigen Decimetern. Der Marmor führt Pyrit, Kupferkies, Magnetit, etwas Eisenglanz. Der frische Pyrit enthält nach Analyse von Rabe 0,26 Co, kein Ni. — Auf der Grube Los Animas ist wie auf Promontorio Magnetit mit Pyriteinschlüssen sehr verbreitet, secundär Rotkupfererz, Kupfervitriol, gewöhnliche Kupfercarbonate, sowie knollig traubige Massen von gediegen Kupfer, endlich Quarz als ganz jugendliche Neubildung. — Auf der Grube El Carmen zeigen Drusen Granatkrystalle mit {110} drusigstaffelig entwickelt, {112} nach {140} fein gestreift, selten {323}, {240}. Schaliger Bau durch braune Kruste um grünen Kern. Dieser Granat ist nach Analyse von M. Dittrich ein Kalkeisengranat.

	Molekularzahlen:
34,85	0,577
2,19	0,021
29,03	0,182 \ 0,203
0,19	0,003
0,35	0,005
0,12	0,003 0,597
32,90	0,586
Spuren	
0,07	
0,09	
99,79	
III	II
R	R $O$
4	1,47 5,81,
	2,19 29,03 0,19 0,35 0,12 32,90 Spuren 0,07 0,09 99,79

Entspre

angenähert  $(SiO_4)_3(Ca, Mn, Fe, Mg)_3(Fe, Al)_2$ . In Drusen des Granatfels roter und weißer Orthoklas mit Flächenentwicklung des Adulars. Eisenkiesel, sehr ähnlich dem von Sundwig bei Iserlohn, zeigt  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{40\overline{1}4\}$ ,  $\{04\overline{1}4\}$ , häufig ein Rhomboëder vorwaltend.

Die Gruben der westlichen Gruppe (Aranzazú) sind die wichtigsten. Während auf den östlichen Gruben die erzführenden Silicatmassen an den Contact selbst gebunden sind, und Kupferkies von viel Pyrit, gelegentlich massenhaftem und vorwaltendem Magnetit, hingegen von nur wenig Zinkblende begleitet wird, und Wollastonit als Gangart neben dem Granat völlig zurücktritt, finden sich im Westen bei Aranzazú die Minerallagerstätten hauptsächlich innerhalb einer bis zu ca. 400 m reichenden Entfernung vom Contact längs Spalten. Magnetit scheint ganz zu fehlen, Pyrit ist untergeordnet, Zinkblende mehr verbreitet, und daneben kommt Arsenfahlerz vor; Wollastonit bildet neben Granat, begleitet von sehr viel Quarz, die Hauptgangart. Die Erzführung ist an Risse, oft auch an Schichtflächen gebunden. Aus einem Netzwerk von Spältchen werden bis zu kubikmetergroße Nester und Putzen, in denen hauptsächlich Granat und Kupferkies herrschen. Längs der Granatkupferkiesadern hat häufig, aber zeitlich folgend, eine reichliche Ansiedlung von Wollastonit und Quarz stattgefunden, sodaß auch hier mit einer Kieselsäurezufuhr gerechnet werden muß. Durch die Einwande-

rung silicat- und erzbildender Stoffe vom Granodiorit her ist stellenweise der Marmor ganz umgewandelt worden. Die Mineralansiedelung erfolgte ganz besonders dort auf Kosten des Kalksteins, wo sich Systeme gleichgerichteter Spalten oder wo parallele Spalten parallele Schichtklüfte durchschneiden, wobei einzelne Kalkhorizonte der Auflösung leichter zugänglich gewesen sein können wie andere. Wolfastonit ist der am meisten charakteristische Bestandteil, bisher für Tremolit gehalten, mitunter weitgehend zersetzt unter Bildung von Calcit, farblosem Epidot und viel chalcedonartiger Substanz, mit merklichem Mn-Gehalt, innig verwachsen mit den übrigen Mineralien.

Die von M. Dittrich ausgeführte Analyse ist bereits in dieser Zeitschr. 51, 397 wiedergegeben worden; dort ist ebenfalls die weitergehende Zersetzung in Nontronit besprochen worden. Granat zeigt fast stets nur {110}, untergeordnet {210}. Tremolitartige Hornblende einmal isoliert. Pyrit sehr spärlich. Kupferkies und Buntkupfererz, seltener Kupferglanz, Fahlerz Tennantit).

Die gesamten Vorgänge der Silicatfelsbildung, einschließlich der Erzzufuhr zu beiden Seiten des Contactes, müssen durch Agentien bewirkt sein, die von unten her, aus noch nicht verfestigtem Schmelzfluß emporstiegen, wobei die Anwesenheit des Kalkes die Ausfällung der einzelnen Bestandteile der Stoffnachschübe bedingte.

Außerhalb des unmittelbaren Contactbereiches finden sich noch Blei- und Zinkerzlagerstätten. Schürfe am Cerro de la Cruz lieferten u. a. Baryt, Willemit. Die Grube La Cruz, oberhalb Catarroyo, lieferte stark verwitterten, in Cerussit umgewandelten Bleiglanz und secundäre Kupfererze, unter denen Kupferallophan in blaugrünen derben Massen oder Schnüren in einer bolartigen braunen Masse, auch in stalaktitisch-traubigen Oberflächenformen in Drusen, sehr verbreitet ist (Lichtbrechung 1,58—1,59). Von Grube San Eligio wird Zinkspat, von Grube San Vincente Pyromorphit besonders erwähnt.—Die Mineralführung dieser Bleizinkerzlagerstätten wird auf Stoffausscheidungen des in größerer Tiefe sich abkühlenden Magmas zurückgeführt. Sie werden als abgewanderte oder apomagmatische Mineralbildungen bezeichnet und der pneumatolytischen Stoffzufuhr im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Emporsteigen des Granodiorits in den magmanahen oder perimagmatischen Lagerstätten der beschriebenen Contactgesteine gegenübergestellt.

Die Contactlagerstätten werden nach ihrer geologischen Erscheinungsweise und mineralogischen Zusammensetzung als eine zwischen den zwei extremen Typen Banat (Granat-Magnetit) und Campiglia Marittima (Pyroxen-Ilvait-Bleiglanz) stehende Lagerstättenform bezeichnet.

Ref.: E. Kaiser.

12. Ernst Kleinfeldt (in Magdeburg): Ätzfiguren am Eisenglanz und verwandte Erscheinungen (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1909, Beil.-Bd. 28, 661—685; 2 Taf.).

Anschließend an die Arbeit des Verf. über den Eisenglanz von Dognacska (Ausz. diese Zeitschr. 47, 311—317).

Natürliche Ätzfiguren (das Material stammt von Dognacska, wenn nichts anderes angegeben): Auf {0001}, auf zwei Krystallen teils gleichseitige Dreiecke, teils eingesenkte dreiseitige Pyramiden mit oder ohne Abstumpfung, bedingt durch negative Rhomboëder, nach Schimmermessungen von {01177} herrührend. Ein Zwilling zeigte kreisrunde Löcher, die einem eingesenkten Kegel mit meist ab-

gestumpster Spitze entsprechen. Die Scitenslächen der Ätzsiguren gehören der Zone [(0001):(0112)] an. Bei bisweilen sechsseitigem Umriß auftretende breitere Ätzslächen liegen in der Zone [(0001):(1011)]. — Bei einem Zwilling ist auf der gemeinsamen Basis (0001) glatt, (0001) von zahlreichen Ätzgrübchen bedeckt, die bei starker Vergrößerung als sechsseitige flache Pyramiden zweiter Ordnung aufgelöst werden. — Gleichgestaltete Ätzsiguren auf Durchkreuzungszwillingen von Altenberg.

Ätzfiguren auf {1011} sind der Form nach verschieden, doch sind die Flächen nicht durch Messung bestimmbar. Die einfachen Figuren sind kerbschnittähnlich, im Umriß gleichschenklige, nahezu rechtwinklige Dreiecke, deren Hypotenuse {0001} zugekehrt ist. An Zwillingskrystallen mit ähnlichen Ätzfiguren ließ sich nachweisen, daß es sich um dreiseitige eingesenkte, zuweilen abgestumpfte Pyramiden handelt. Ein anderer Zwillingskrystall zeigt {1011}, fein gestreift durch Zwillingslamellen. Die Ätzfiguren liegen dabei symmetrisch zur Kante [(1011):(2213)] und stellen im Umriß einen Rhombus mit nahezu rechten Winkeln dar, dessen Seiten den Zwillingslamellen, bezw. Rhomboëderkanten parallel laufen. Bei starker Vergrößerung beobachtet man vierseitige eingesenkte Pyramiden, die oft deutlichen "Treppenbau« erkennen lassen. Sechsseitige Figuren zeigen Ätzflächen der Zonen [(1011):(2213)] und [(1011):(0112)], bezw. [(1011):(1102)].

Ätzfiguren auf {0412} zeigen an verschiedenen Krystallen sehr abweichende Figuren. Elliptische Vertiefungen zeigen Ätzflächen von {1235}. An anderen Krystallen stellen die Ätzfiguren flache, abgestumpfte Pyramiden dar, deren Umriß ein nahezu regelmäßiges Sechseck ist. Ein Paar der Ätzflächen gehört {1235} an; während die beiden anderen Paare der Ätzflächen den Zonen [(0412):(1014)], bezw. [(0412):(1404)] angehören. Die Krystalle, die auf (0004) die dreiseitigen Ätzgrübchen zeigen, lassen auf {0412} gleichschenkelige Dreiecke erkennen, deren Symmetrieaxe wie in den anderen Fällen parallel der Kante [(0412):(4014)] verläuft. Die Dreiecke werden von Flächen (0004), (1401),

(1011) begrenzt.

Ätzfiguren auf  $\{22\overline{4}3\}$  zeigen ungleichseitige, beinahe rechtwinkelige Dreiecke, deren kurze und lange Kathete den Kanten  $[(22\overline{4}3):(04\overline{4}2)]$ , bezw.  $[(22\overline{4}3):(10\overline{4}4)]$  parallel laufen. Als Ätzflächen konnten  $\{2467\}$  und  $\{40\overline{4}4\}$  bestimmt werden.

Ätzfiguren auf {2241} zeigen eingesenkte Pyramiden mit vierseitigem Umriß. Ätzfiguren auf {4420} zeigen dreiseitige eingesenkte Pyramiden, deren Grundriß ein unregelmäßiges Sechseck mit Winkeln von dreierlei Art ist. Die Begrenzungsflächen gehören den Zonen [(4420):(0004)], [(4420):(4044)], [(4420):(4044)],

Im allgemeinen sind die Basis und das Rhomboëder weit weniger widerstandsfähig als die Flächen der Pyramiden und des Prismas.

Künstliche Ätzfiguren wurden an gut gereinigten Krystallen von Elba mit Kohlensäure nicht erhalten. Das Verhalten gegen andere Säuren gibt folgende Tabelle:

ie.		K	alt:	Siedend:
Verdünnte	$H_2SO_4$	ätzt	nicht	ätzt nicht
<b>»</b>	HCl	>>	>>	ätzt
»	HF	»	>>	>>
Concentrierte	$H_2SO_4$	>>	۵	>>
»	HCl	ät	zt	»
»	HF'		»	>

Einwirkung höchstens 5 Minuten;  $H_2SO_4$  am besten auf 75  $^0/_0$  verdünnt.

Ätzfiguren auf  $\{10\overline{1}1\}$  mit  $75\,{}^0/_0$   $SO_4H_2$  zeigen drei-, vier- und sechsseitige Pyramiden neben spindelförmigen, unbestimmberen Skalenoëdern. Bei concentrierter  $SO_4H_2$  entstehen nur spindelförmige Ätzgruben. Mit  $20\,{}^0/_0$  HCl wurden dreiseitige Ätzgrübchen erhalten. Sehr widerstandsfähig sind die Flächen  $\{40\overline{1}4\}$  gegen HF.

Ätzfiguren auf  $\{04\bar{1}2\}$  entstehen mit allen angegebenen Säuren sehr schnell, mit  $SO_4H_2$  als eingesenkte vierseitige Pyramiden mit oder ohne Abstumpfung, mit leicht gewölbten seitlichen Begrenzungsflächen. Mit HCl wurden Ätzflächen von  $\{24\bar{6}7\}$  erhalten, andererseits Begrenzungsflächen der Zone  $[(04\bar{1}2):(40\bar{1}4)]$ . Mit HF wurden dicht gedrängte, elliptische Ätzfiguren erhalten, deren Diagonale der Kante  $[(04\bar{1}2):(40\bar{1}4)]$  parallel läuft. Die Ellipsen erweisen sich als Sechsecke mit sehr schmalen seitlichen Begrenzungsflächen, welche den Zonen  $[(04\bar{1}2):(40\bar{1}4)]$  und  $[(04\bar{1}2):(22\bar{4}3)]$ , bezw.  $[(04\bar{1}2):(24\bar{2}3)]$  angehören.

Ätzfiguren auf  $\{22\bar{4}3\}$  konnten nur mit siedender concentrierter  $SO_4H_2$  erhalten werden, da diese Fläche sehr widerstandsfähig ist.

Im allgemeinen ergibt sich, daß, soweit die Ätzflächen bestimmbar sind, sie den Hauptzonen [(1011):(2243)], [(1011):(0112)], [(1011):(0001)], [(0112):(1011)], [(0112):(2243)] angehören. Sowohl Gestalt wie Anordnung der natürlichen und künstlichen Figuren berechtigen zu dem Schlusse, daß die am Eisenglanz vermutete rhomboëdrische Tetartoëdrie nicht vorhanden ist.

Ref.: E. Kaiser.

13. K. A. Redlich (in Leoben): Der Magnesit bei St. Martin am Fuße des Grimming (Ennstal, Steiermark) (Zeitschr. f. prakt. Geol. usw. 4909, 17, 402—403).

Carbonische schwarze Thonschiefer enthalten Magnesit, der in Dolomit übergeht. Er gehört zu den krystallinischen Magnesiten (Pinolitmagnesit-Breunerit). Auftreten von Arsenfahlerz, Kupferkies, Rumpfit, Talk, durch Chrom spangrüngefärbt.

Ref.: E. Kaiser.

14. Max Priehäußer (in München): Die Nickelmagnetkieslagerstätten von Varallo-Sesia, Prov. Novara (Ebenda 104-116).

Die Nickelmagnetkieslagerstätten von Varallo sind an ziemlich basische Eruptivgesteine, hauptsächlich Hornblendegabbro, gebunden. Träger des Erzes sind Pikrite.

Ref.: E. Kaiser.

# XXXII. Die Symmetrie des Diamanten 1).

Von

A. L. W. E. van der Veen in Leiden.

(Hierzu Taf. XII und XIII, 3 Stereophotogramme und 70 Textfiguren.)

Schon mehr als fünfzig Jahre sucht man nach der wahren Symmetrie des Diamanten. In den meisten Hand- und Lehrbüchern wird dieser Edelstein als hemiëdrisch beschrieben, z. B. von Mohs, Haidinger, Naumann, Breithaupt, Miller, Rose, Des Cloizeaux, Martin, Weiß, Groth. Diesen gegenüber halten Hirschwald und Sadebeck den Diamant für holoëdrisch und erklären seine eigentümlichen Formen durch die lagenförmige Ausbildung seiner Krystalle.

Zur Lösung dieser Frage eignete sich besonders die schöne Sammlung von etwa 400 Diamanten, welche Prof. Dr. G. A. F. Molengraaff in Delft mir gütigst zur Verfügung stellte.

Schon 1907 erschien eine vorläufige Mitteilung<sup>2</sup>) meiner Untersuchungen, welche ich fortgesetzt habe und jetzt zum Abschluß brachte. Mit großer Liebenswürdigkeit wurde mir im physikalischen Institut der Technischen Hochschule Delft Gelegenheit gegeben, die Experimente durchzuführen.

Großen Dank sage ich hier den vielen Gelehrten, die mir in so liebenswürdiger Weise Vergleichsmaterial zugestellt haben.

<sup>4)</sup> Physisch en kristallografisch onderzoek naar de Symmetrie van Diamant, Leiden Juli 1911. A. W. Sythoff's Uitg.-My.

<sup>2)</sup> Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam 1907, S. 142.

# Physikalische Untersuchung.

### Einleitung.

Es fragt sich ob der Diamant zu den acentrischen oder centrischen Stoffen gehört, mit anderen Worten, ob er polare Richtungen zeigt oder nicht. Nur wenige Methoden (elektrische Methode und Ätzversuche) ermöglichen es uns, die Gleich- oder Ungleichartigkeit beider Enden einer Axe zu beurteilen. Wegen des, auch im Inneren, unregelmäßigen Baues des Diamanten, verspricht hier eine elektrische Untersuchung bessere Resultate, als Auflösungsversuche nach irgend welcher Ätzmethode, selbst auf angeschliffenen Flächen.

Nachstehende Tabelle zeigt, unter welchen Bedingungen, nach den Berechnungen W. Voigt's 1), die verschiedenen acentrischen Krystalle durch Druck oder Erwärmung elektrisch erregt werden können.

Tabelle 4.

Acentrische	Wird elektrisch erregt durch:						
Krystaliklassen	einseitigen Druck	ringsum abküh- len einer Krystallkugel	homogene   Deformation	homogene Erwärmung			
Triklin:							
asymmetrisch	*	*	*	*			
Monoklin:							
sphenoïdisch	*	s c	*	*			
domatisch	*	*	*	*			
Rhombisch:							
bisphenoïdisch	*	*					
pyramidal	*	*	*	*			
Tetragonal:							
bisphenoïdisch	*	*					
pyramidal	pļ¢	*	**	*			
skalenoëdrisch	a)c	*					
trapezoëdrisch	*						
ditetrag. pyramidal	*	*	*	冰			
Trigonal:							
pyramidal	sk	*	*	ή¢			
trapezoëdrisch	*	*					
Dipyramidal	*	*					
ditrig. pyramidal	*	*	*	*			
ditrig. bipyramidal	*	*	1				
Hexagonal:							
pyramidal	*	*	*	*			
trapezoëdrisch	*						
dihex. pyramidal	* .	*	*	*			
Regulär:							
tetr. pent. dodekaëdrisch.	*	*	1				
hexakistetraëdrisch	*	a)s					
pent. ikositetraëdrisch			1				

<sup>1)</sup> W. Voigt. Gottinger Abhandlungen 1890, 36, 3f. Ref. diese Zeitschr. 21, 118.

Daraus erhellt, wie Krystalle mit mehreren polaren Symmetrieaxen nur von einem einseitigen Druck oder von localer Erwärmung elektrisch erregt werden. Für gute Wärmeleiter (wie der Diamant), wo eine locale Erwärmung sich sofort in eine homogene umgestaltet, dürfte daher die pyroëlektrische Methode der piëzoëlektrischen an Empfindlichkeit nachstehen.

#### Piëzoëlektrische Methode.

Ich war bestrebt, eine Sammlung von Stoffen, die durch Druck in verschiedenem Grade elektrisch erregt werden, zum Vergleich mit dem Diamanten zusammenzubringen. Von einigen besser bekannten Substanzen heißt es, daß dann und wann eine Trapezoëderfläche beobachtet wird, oder daß das eine Pinakoid bisweilen etwas größer entwickelt ist als das andere, usw. Es mag nun zutreffen, daß jene Krystalle, welche ihre acentrische Structur so schwach verraten, auch nur schwache piëzoëlektrische Wirkung zeigen, weshalb ich vorzugsweise diese zur näheren Auswahl heraussuchte.

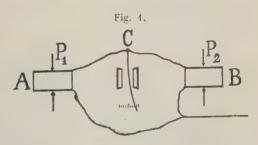
Manche jedoch eigneten sich nicht für meinen Zweck, denn das Material muß vielen Anforderungen genügen: es darf die Elektricität nicht leiten es muß in großen (nicht verzwillingten) Individuen, die sich gut zu Präparaten verarbeiten lassen, krystallisieren; es darf nicht hygroskopisch sein oder Krystallisationswasser verlieren (verwittern) usw.

Nur ein Stoff, und zwar Patschulikampfer, genügte in jeder Hinsicht. Weiter gelang es verwertbare Präparate aus Zinkblende, Turmalin, Quarz, weinsaurem Rubidium, weinsaurem Antimonylbaryummonohydrat; Lithiumtrinatriummolybdathexahydrat und Benzil herzustellen. Acht Stoffe konnten so zum Vergleich mit dem Diamanten herangezogen werden.

Als Maß für die piëzoëlektrischen Eigenschaften wählte ich die Elektricitätsmenge, die durch jedes Kilogramm Druckvermehrung erregt wird, und nannte sie Piëzoëlektrischen Effect. Dieser Effect kann in abso-

luten elektrostatischen C. G. S.-Einheiten ausgedrückt werden, mit Ausnahme der Belastung, welche besser in Kilogrammen angegeben bleibt.

Der piëzoëlektrische Effect der Stoffe wurde durch Vergleich mit einem Quarzpräparate ermittelt. Die Versuchs-



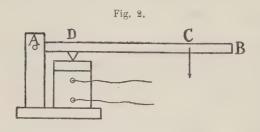
anordnung ist in Fig. 1 schematisiert. Krystall A, sowie Quarzpräparat B sind mit einem Ende ihrer polaren Axe mit dem Elektrometer C verbunden,

während das andere Ende nach der Erde abgeleitet wird. Wird nur der Krystall einem Drucke  $P_1$  ausgesetzt, so bewirkt die erregte elektrische Ladung einen Potentialunterschied mit der Erde, der den Ausschlag  $U_x$  vom Elektrometer zur Folge hat. Hat eine Belastung  $P_2$  auf das Quarzpräparat einen Ausschlag  $U_q$  zur Folge, so wird der piëzoëlektrische Effect des Krystalls für jedes Kilogramm bestimmt durch die Formel:

$$E_x = k \frac{U_x}{U_q} \cdot E_q ,$$

wenn  $k=\frac{P_2}{P_1}$  und  $E_q=$  der piëzoëlektrische Effect vom Quarzpräparat. Dieser muß daher zuvor genau bestimmt werden.

Der Vergleichsquarz war in folgender Weise zusammengesetzt. Aus einem wasserhellen Quarzkrystall (Fundort Dauphiné) schnitt ich einen Kubus von etwa 45 mm, derart, daß ein Flächenpaar senkrecht zur Hauptaxe und ein anderes senkrecht zu einer Nebenaxe orientiert war. Dieser Kubus wurde sorgfältig nacheinander mit Benzin, Äther und doppelt destilliertem Wasser abgespült, bei 60°C. getrocknet und dann warm in geschmolzenes Paraffin eingetaucht. (Quarz zerspringt sehr leicht bei ungleichmäßiger Erwärmung.) Nachdem das Paraffin geronnen war, wurden beide Flächen senkrecht zur polaren Axe freigelegt, mit Blattzinn bedeckt und an dieses ein dünner Draht gelötet. Diese Bekleidungen wurden wieder mit zwei Siegellacktäfelchen bedeckt, die durch leichte Erwärmung mit dem Paraffin verbunden wurden. Äußerlich zeigte das Präparat so nur die zwei Kupferdrähte.



Der Druck, der vom Gewicht C ( $\frac{1}{2}$  kg) unter der Spitze D am Hebel mit Skala AB hervorgerufen wird, pflanzt sich in die Deckplatte des Quarzpräparats fort. Der Quarz wird daher zwischen dieser und der Grundplatte des Instruments zusammengedrückt. Für die

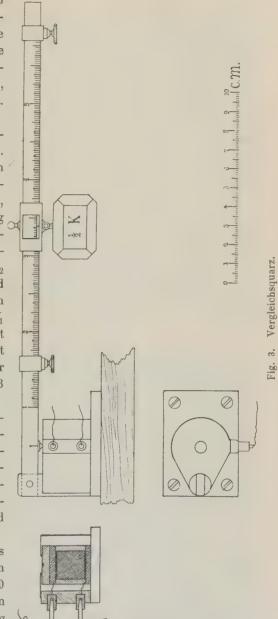
Einzelheiten vergl. man Fig. 3. Das paraffinierte Präparat ist von einer Pappschachtel umgeben, in deren Wandung eine Stange Siegellack eingesetzt ist. Letztere enthält zwei Kupferröhrchen, mit denen die Kupferdrähte des Quarzpräparats verbunden werden. Zwei mit Kupferdrähten verbundene Metallspitzen vermitteln den Contact mit Elektrometer und Erde. Der Schachteldeckel ist zwar durchlöchert, um den Druckstift durchzulassen, aber nachher mittelst Klebwachs, dem Rande dieser Öffnung entlang, mit der Deckplatte des Präparats verbunden.

Das Elektrometer muß folgenden Anforderungen genügen: 1) möglichst geringe Capacität, 2) äußerst kleine Schwingungsdauer, 3) nahezu aperiodische Dämpfung, 4) große Empfindlichkeit.

Das Elster-Geitel'sche Elektrometer 1), Fig. 4, genügt diesen Anforderungen. Analog dem Goldblatt im Bohnenberger'schen Elektroskop hängt ein isolierter, durch Kathodenbestäubung leitend gemachter Quarzfaden, zwischen den messerförmigen Polen  $S_1$  und  $S_2$ der Trockensäulen L, und  $L_2$ . Erstere können durch die Mikrometerschrauben V<sub>1</sub> und V2 hin- und herbewegt werden. Die Empfindlichkeit ist innerhalb sehr weiter Grenzen und bis zu 0,003 Volt regulierbar.

Wir verwendeten folgende Vorrichtung zur Bestimmung dieser Empfindlichkeit. Fig. 52), ein Accumulator 1, ein Regulierwiderstand 2, der Stöpselwiderstand 3 und die Taste 6 sind in einer Kette vereinigt.

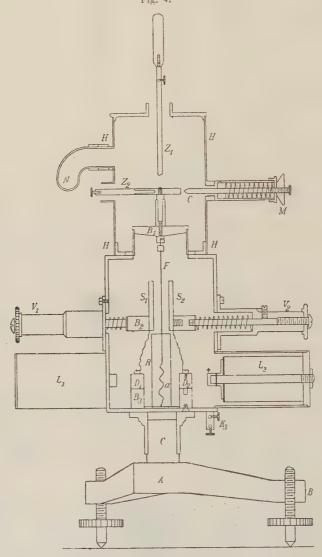
Nachdem alle Stöpsel aus dem Rheostaten 3, mit einem Gesamtwiderstand von 2000 Ohm, entferntsind, erhält man die zwischen den Punkten a und b herrschende (an einem



4) Phys. Zeitschr. 4909, 10, 664.

2) Im folgenden wurde immer die obere Blattzinnbekleidung vom Präparat benutzt, weshalb wir speciell für diese folgende Messungen durchführten.

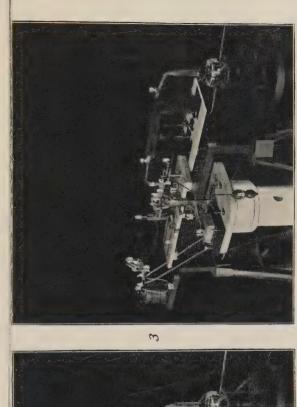
Voltmeter wahrnehmbare) Potentialdifferenz, immer auf 2 Volt. Sind nun e und d z. B. die Endpunkte vom Widerstand 1000 Ohm, so bestimmen sie eine Potentialdifferenz = 1 Volt.

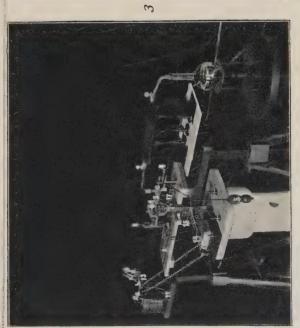


Wie Curie, verband ich das Elektrometer mit dem Quarzpräparat<sup>1</sup>), während ein Kupferdraht von 4 m Länge und 0,4 mm Dicke zu einer Kugel mit zuvor bestimmtem Durchmesser führte (Stereophotogramm 4).

<sup>4)</sup> Im folgenden wurde immer die obere Blattzinnbekleidung vom Präparat benutzt, weshalb wir speciell für diese folgende Messungen durchführten.

Stereophotogramme zu A.L.W.E. van der Veen, Diamant.







Ist  $C_1$  die Capacität der Kugel (ihr Radius in Centimetern); C die Capacität der übrigen Teile;  $V_1$  die von P-kg Belastung erregte, am Elektrometer ablesbare Potentialdifferenz gegenüber der Erde; so bestimmt sich der piëzoëlektrische Effect E in elektrostatischen C. G. S. - Einheiten nach:

$$300 P. E = (C + C_1)V_1.$$

Vertauschen wir  $C_1$  gegen die Kugel  $C_2$ , so wird

$$300 P. E = (C + C_2) V_2.$$

Zur Controlle verwendeten wir eine dritte Kugel  $C_3$ :

$$300 P. E = (C + C_3) V_3.$$

Der Durchmesser jeder Kugel wurde in drei zueinander senkrechten Richtungen gemessen.

$$C_1 = \frac{27,4 + 27,23 + 26,92}{6} = 13,59 \text{ cm},$$

$$C_2 = \frac{8,445 + 8,410 + 8,500}{6} = 4,23 \text{ cm},$$

$$C_3 = \frac{3,050 + 3,050 + 3,065}{6} = 1,53 \text{ cm}.$$

P wog 3,5 kg, daher

$$4050 E = (C + C_1) V_1 \tag{1},$$

$$4050 E = (C + C_2) V_2$$
 (2),

$$1050 E = (C + C_3) V_3 \tag{3}$$

 $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$  wurden aus nachfolgenden Beobachtungen berechnet:

Mit jeder Kugel wurden je 40 Beobachtungen bei zunehmender und bei abnehmender Belastung gemacht; im ganzen daher 20 für jede. Bei Einsetzen der Belastung trat der Quarzfaden einige Skalenteile aus der Null-

lage, um nach Aufheben der Belastung wieder darein zurückzufallen, sofern keine Störungen eintraten. Letztere finden wahrscheinlich ihren Grund darin, daß die umgebende Luft nicht in all ihren Teilen gleiches Potential besaß und jede Bewegung daher kleine Oscillationen mit sich brachte, obwohl die Apparate sehr dicht aneinander gestellt waren.

Ich benutzte nur jene Beobachtungen, bei denen die Nullage 2 d 3 b c d

Fig. 5 (die Nummern stimmen mit denen in

dem Stereophotogramm 1 und 2 überein.)

unverändert blieb. Aus diesen wurden  $V_1,\ V_2,\ V_3$  nach der Methode der kleinsten Ouadrate berechnet.

Zuerst geben uns die Gleichungen 4-3 drei Werte für E und C, z. B. wurde

$$E_{1\cdot 2} = \frac{V_1 \ V_2 \ (C_2 - C_1)}{1050 \ (V_1 - V_2)}$$

berechnet aus den Gleichungen (4) und (2).

Hierin sind  $C_1$  und  $C_2$  als constant im Vergleich mit  $V_1$  und  $V_2$  zu betrachten, und wir finden so:

$$m^2_{E_{1\cdot2}} = \left(\frac{\partial f}{\partial \overline{V_1}} m_{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \overline{V_2}} m_{V_2}\right)^{2 * 1}$$

daher:

$$m^2_{E_{1:2}} = \frac{(\mathit{C}_2 - \mathit{C}_1)^2}{1\,05\,0^2\,(\mathit{V}_1 - \mathit{V}_2)^4} (\mathit{V}^4{}_1\,\mathit{m}^2\,_{\mathit{V}_2} + \,\mathit{V}^4{}_2\,\mathit{m}^2\,_{\mathit{V}_1}) \,.$$

In gleicher Weise ergibt sich:  $C_{1\cdot 2} = \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 - V_2}$ 

$$m^2_{C_{1:2}} = \frac{(C_2 - C_1)^2}{(V_1 - V_2)^4} (V_1^2 m^2_{V_2} + V_2^2 m^2_{V_1}).$$

Schließlich wurde, auch nach der Methode kleinster Quadrate, berechnet:

der Endwert E aus  $E_{1\cdot 2}$ ,  $E_{2\cdot 3}$  und  $E_{3\cdot 1}$  der Endwert C aus  $C_{1\cdot 2}$ ,  $C_{2\cdot 3}$  und  $C_{3\cdot 1}$ 

Capacität	$C+C_1$	$C + C_2$	$C+C_3$
	Aus	schlag des Elektrometerfa	dens
3,5 kg Belastungszunahme	$\begin{array}{c} 23,3 \\ 23,4 \\ 23,2 \\ 23,4 \\ 23,4 \\ 23,4 \\ 23,4 \\ 23,2 \\ 23,4 \\ 23,2 \\ 23,4 \\ 23,2 \\ \end{array}$ durchschnittlich 23,48 $m = 0,03_{27}$	$\begin{array}{c} 34,6 \\ 34,8 \\ 34,8 \\ 34,8 \\ 34,8 \\ 34,8 \\ 34,8 \\ 34,8 \\ 34,8 \\ \end{array}$ durchschnittlich 34,77 $m = 0,02_{86}$	$\begin{array}{c} 40,9 \\ 40,6 \\ 40,8 \\ 40,7 \\ \text{durchschnittlich} \ 40,75 \\ m = 0,06_{45} \end{array}$
Belastungsabnahme	$m=0.03_{07}$	$ \begin{array}{r} 34,8 \\ 35,0 \\ 34,9 \\ 34,6 \end{array} $ durchschnittlich 34,82 $ m = 0,08_{54} $	$ 40,8 40,6 40,9 40,7 40,7 40,8 40,6 40,8 40,7 durchschnittlich 40,73  m = 0,03_3 $

<sup>\*)</sup> Wahrscheinlicher Fehler = 0,67449 m.

Potential in Volts 
$$V_1 = 2.348$$
  $V_2 = 3.477$   $V_3 = 4.074$   $0.000_{68}$ 

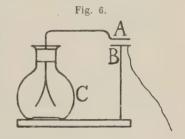
Ladung und Capacität berechnet aus den Gleichungen (1), (2) und (3) S. 551.

Ladung $E_{1.2} = 0.062_0$ $E_{2.3} = 0.064_1$ $E_{3.1} = 0.064_8$	$m \ 0.000_{059} \ 0.000_{203} \ 0.000_{017}$	Ladung $C_{1.2} = 14,4_8$ $C_{2.3} = 14,2_2$ $C_{3.1} = 14,4_0$	$m \\ 0,0_{263} \\ 0,0_{530} \\ 0,0_{067}$
$E = 0.061_8$	0,000 <sub>053</sub>	$C = 14,4_0$	0,0210

J. und P. Curie<sup>1</sup>) fanden auch E = 0.062.

Gehen wir jetzt über zu den Beobachtungen mit den anderen Präparaten. Wie beim Quarz wurde jedes Präparat mehrmals mit Benzin, Ather oder

doppelt destilliertem Wasser gespült. Nachdem es in einem Trockenschrank, bei einer Temperatur, bei der kein Krystallwasser entweichen konnte, getrocknet war, wurde es in einem Exsiccator der Abkühlung überlassen. Dann legte ich es mit einer reinen Pincette zwischen die Kupferplatten A und B des Apparates, Fig. 6. B war mit der Erde und A mit dem Goldblattelektroskop



verbunden. In den ersten Augenblicken schien es, als ob der Krystall wirklich isoliere. Sobald eine geriebene Lackstange in Annäherung gebracht wurde, wichen die Goldblätter auseinander, verharrten einige Zeit in dieser Lage, um nach wenigen Minuten wieder zusammenzuklappen. Wahrscheinlich bewirkte Condensationswasser trotz aller Maßregeln ein Abfließen der Elektricität. Eine Paraffinbekleidung, welche beim Quarz genügte (man sehe die Construction vom Vergleichsquarz), war hier unzulänglich. Besser genügte ein Zelluloidüberzug. Zu dem Zweck tauchte ich die Krystalle in eine Flasche mit Zapon, wartete bis alle Luftblasen verschwunden waren und legte sie zum Eintrocknen auf ein Löschblatt. Der ganze Vorgang geschah in einem Trockenschrank und wurde mehrmals wiederholt.

Auch dann noch verloren manche Stoffe ihre isolierenden Eigenschaften. Dieses abzuwenden, schloß ich die Präparate so ein, daß 1) die Luft sehr schwierig zutreten konnte, 2) es immer möglich war, trockene Luft den Krystallen entlang zu führen.

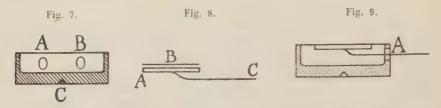
Zu dem Zweck wurden letztere mit einer Schachtel aus Blattgelatine umgeben, die mit Ein- und Austrittsröhrchen versehen war (Fig. 45). Die Construction der Präparate werde ich näher auseinandersetzen.

Zuerst wurden etwa zwanzig cylindrische Kupfernäpfe hergestellt

<sup>4)</sup> Comptes rendus 4884, 93, 205 (Auszug diese Zeitschr. 6, 294). Journ. de Phys. (d'Almeida) 4882, (4) 1, 245.

(Fig. 7, in natürlicher Größe). Ihre Cylinderwand war an zwei Stellen,  ${\cal A}$  und  ${\cal B}$ , durchlöchert.

Nachdem diese Öffnungen mit Holzstöpsel verschlossen waren, wurden die Näpfe mit Siegellack bis über den Rand angefüllt und längere Zeit auf 60°C. erhitzt. Nach einigen Stunden konnte der erweichte Lack durch leichten Druck an einer Glasscheibe ausgeebnet werden; der überflüssige Inhalt entwich dabei durch die Öffnungen A und B, aus denen die Stöpsel entfernt waren.

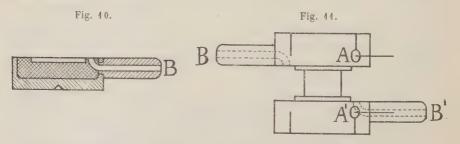


Inzwischen war eine dünne Kupferscheibe A (Fig. 8) von 45 mm Durchmesser an einer Seite mit einem Kupferdraht C (0,8 mm dick) versehen und die Gegenfläche mit längs dem Rande angelötetem Blattblei B bekleidet.

Ich durhlöcherte die Füllmasse der Näpfe, Fig. 7, mit einer warmen Nadel von der Mitte der freien Oberfläche bis zur Öffnung A und zog den Draht C durch diesen Kanal, wonach eine leise Erwärmung des Drahtes genügte, um die Kupferscheibe orientieren und verkitten zu können.

In die zweite Öffnung, B, wird ein Röhrchen gelötet und dessen Kanal durch den Lack hindurch verlängert (Fig. 40).

Der gefirnißte Krystall wurde mit ein wenig Paraffin an die Kupferscheibe geheftet und mit einem zweiten, ebenso ausgerüsteten Kupfernapf abgedeckt (Fig. 44). Kleine, 90° auseinander in die Cylinderflächen gravierte Striche ermöglichten ein genaues Orientieren beider Näpfe. Stehen alle vier Strichpaare einander gegenüber, so liegen auch die Druckcentren genau übereinander.



Das Präparat wurde mit einem Streifen Blattgelatine, den ich mit den Cylinderslächen der Kupfernäpfe verklebte, sorgfältig verschlossen. Wurde trockene Luft durch das Gehäuse geführt, so umspülte diese den Krystall. Nach einer Viertelstunde war dann vollständige Isolierung erreicht, und es konnten die Öffnungen B und B' mit Wachs verschlossen werden.

Für das Zusammendrücken dieser Präparate hätte ich, wie beim Vergleichsquarz, einen Hebel verwenden können. Wegen der ungleichen Höhe der Präparate war indessen das Arbeiten mit der von W. F. Holmann  $^1$ ) benutzten Vorrichtung bequemer (Fig. 12). Der Drahtrahmen wird so auf das Präparat aufgehängt, daß der Druckstift A in der Höhlung C der oberen Fläche ruht. Die Belastung greift am Haken B ein.

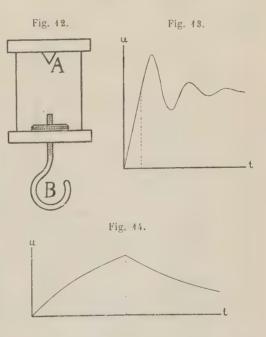
Der Ausschlag des Elektrometers wird von der Art dieses Eingreifens sehr beeinflußt. Wird an den Haken eine Schale aufgehängt, auf die Gewichte gelegt werden, so verursacht jedes Gewicht beim Aufsetzen eine

Extraladung, die wieder verschwindet. Dadurch überschreitet der Quarzfaden momentan den Ausschlag, den die bleibende Deformation verursacht. Er gerät in eine gedämpfte Schwingung (Fig. 13). Isolationsmängel treten daher nicht scharf hervor.

Fig. 14 zeigt uns den Einfluß vom Fortfließen der Elektricität. Beim Deformieren wächst der Ausschlag nach der Formel

$$U = \frac{C}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) ,$$

wenn die Belastung geradlinig zunimmt und der Ladungsverlust der elektrischen Spannung proportional ist.



Sobald Ruhe eintritt, fällt der Quarzfaden assymptotisch auf Null zurück. Diesem vorzubeugen knüpfte ich an den Haken einen Faden und wickelte diesen auf eine Rolle, die mit einem Klinkengesperre versehen war (Fig. 45 und Stereophotogramm 2). Die mit einer Federwage am Faden gemessene Spannung gibt uns die Belastung des Präparats. Das weitere Beobachtungsverfahren ist schon auf S. 547 mit Hilfe der schematischen Darstellung, Fig. 4, wiedergegeben.

<sup>4)</sup> Inaugural-Dissertation Göttingen 1908, S. 20.

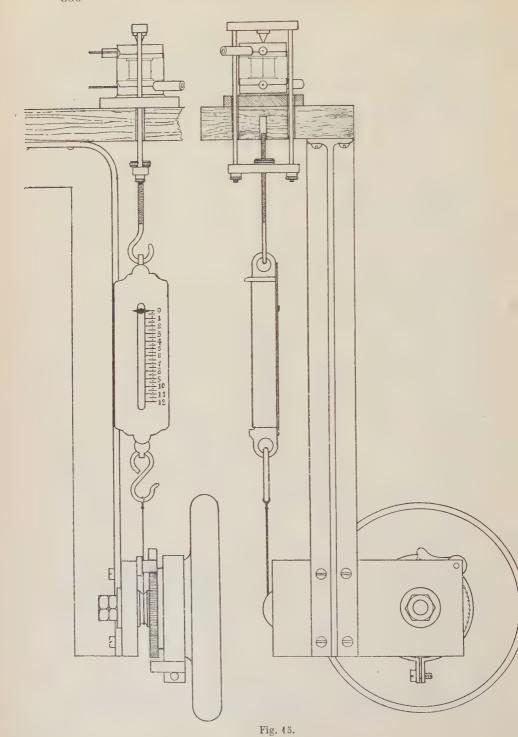


Fig. 46.

Die Formel  $E_x = K \cdot \frac{V_x}{V_q} \cdot E_q$  gibt uns den piëzoëlektrischen Effect vom Krystall, wenn:

 $V_x=\operatorname{der vom}\operatorname{Druck} P_x$ kg in der Substanzerregten elektrischen Spannung.  $V_q=\operatorname{dem}\operatorname{vom}\operatorname{Vergleichsquarz}\operatorname{verursachten}\operatorname{Potential}\operatorname{beim}\operatorname{Druck} P_q$ kg.  $K=rac{P_q}{P_x}\cdot$ 

Der Fehler M in  $E_x$  wird von denjenigen in  $E_q$ ,  $V_x$  und  $V_q$  verursacht, nach der Formel  $M^2_{E_x} = \frac{K^2}{V^2_q} \Big( V^2_x m^2_{E_q} + E^2_q m^2_{V_x} + E^2_q \cdot \frac{V^2_x}{V^2_q} \cdot m^2_{V_q} \Big)$ .

Er bewegte sich zwischen 0,004 und 0,000003.

Auf den Seiten 557—563 sind die Beobachtungen für jedes Präparat, sowohl für das analoge, wie für das antiloge Ende einer polaren Axe wiedergegeben.

Für jeden Pol wurden gleichviel Messungen (meistens zehn) durchgeführt.

Durch Regulierung der Belastung wurden die Ausschläge von Vergleichsquarz und Präparat möglichst gleich genommen.

Beim Diamant wurde, um die Capacität der Apparate zu vermindern, zeitweilig der Vergleichsquarz ausgeschaltet.

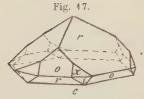
Benzil 
$$C_{14}H_{10}O_2$$
.

Die Krystalle sind centrisch ausgebildet, aber die Substanz ist stark optisch activ. Eine Platte von 4 mm Dicke dreht das Natriumlicht um 25°. Sie gehören der trigonaltrapezoëdrischen Klasse zu.

Die Substanz isoliert in idealer Weise, ist jedoch sehr spröde und daher schwer zu Präparaten zu verarbeiten.

Erster Pol		Zweiter Pol		
Quarz	Benzil	Quarz	Benzi	
3,5 kg	4 kg	3,5 kg	4 kg	
15,0	16,9	14,4	16,2	
15,0	46,8	14,4	16,3	
15,0	16,5	15,0	16,1	
45,4	46,8	14,9	46,3	
15,1	15,8	14,5	15,5	
15,0	46,0	14,5	16,4	
15,0	46,5	14,9	15,8	
15,1	16,5	14,5	16,6	
15,1	16,4	14,8	15,9	
15,1	16,1	14,5	15,9	
15,0	16,7	14,9	16,0	
15,1	16,1	14,8	46,0	
15,05	16,51	14,67	16,08	

Lithium trinatrium molybdat-hexahydrat  $(MoO_4)_2 Na_3 Li.6H_2O$ .



H. Traube, N. Jahrb. f. Min. 4894, **1**, 488, Fig. 4.

Stark polare ditrigonalpyramidale Krystalle, deren übergroße Hygroskopicität zur Beschleunigung der Beobachtungen nötigte. Sowohl beim Molybdat, wie beim Quarz dauerte jede Beobachtung nur bis zu 2 Secunden. Da beide mit dem Elektrometer verbunden waren, wurde beider Ladung gleich stark vom Fortsließen der Elektricität beeinflußt.

Molybdat 2 kg	Quarz 3,5 kg	Molybdat
2 kg	9 g kg	
1	0,0 kg	2 kg
14,1	14,0	14,2
14,1	11,0	15,8
44,4	44,2	14,9
13,9	44,4	14,7
4 4,4	44,0	14,4
14,4	44,0	14,2
14,0	10,9	14,2
13,9	44,0	14,2
13,6	40,8	14,3
13,6	11,0	14,0
13,95	11,01	14,49
	4 4,4 4 3,9 4 4,4 4 4,4 4 4,0 4 3,9 4 3,6 4 3,6	4 4,4     4 1,2       4 3,9     4 1,4       4 4,4     4 1,0       4 4,0     4 1,0       4 3,9     4 1,0       4 3,6     4 0,8       4 3,6     4 1,0       4 3,6     4 1,0       4 3,6     4 1,0       4 3,6     4 1,0       4 3,6     4 1,0       4 3,6     4 1,0       4 3,6     4 1,0       4 3,0     4 1,0       4 1,0

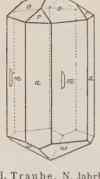
Fig. 48.

Weinsaures Antimonylbaryummonohydrat  $(C_4H_4O_6)_2(SbO)_2$  Ba.  $H_2O$ .

Tetragonal pyramidal. Die Deuteropyramide r ist nur an einem Ende der Hauptaxe entwickelt.

Seine pyroëlektrischen Eigenschaften waren be-

Seine pyroëlektrischen Eigenschaften waren bekannt, jedoch fand ich keine Ziffer für den piëzoëlektrischen Effect.



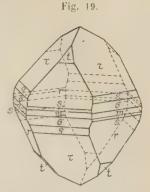
H. Traube, N. Jahrb.f. Min. 4893, Beil.-Bd. 8, 270.

Erster Pol		Zweiter Pol		
Quarz	Tartrat	Quarz	Tartrat	
3,5 kg	2 kg	3,5 kg	2 kg	
45,0	15,0	14,8	14,8	
15,0	15,2	14,9	45,0	
15,0	15,6	14,9	15,0	
15,0	45,0	14,8	15,0	
15,0	45,4	15,0	45,2	
45,0	14,9	45,0	45,4	
15,0	45,0	14,9	45,4	
45,0	14,8	15,0	15,1	
15,0	15,1	45,0	15,0	
14,9	45,9	15,0	14,9	
14,99	15,16	14,93	15,02	
$E_x =$	= 0,109	$E_x =$	= 0,109	

# Weinsaures Rubidium $C_4H_4O_6Rb_2$ .

Trigonal trapezoëdrisch. Die scheinbar centrischen Krystalle drehen das Natriumlicht 10,20 für das Millimeter.

Beim Zusammendrücken in der Richtung einer polaren Nebenaxe wurden folgende Ausschläge beobachtet.

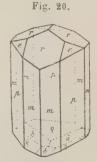


H. Traube, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1895, 10, 198.

Erster Pol		Zweiter Pol		
Quarz	Tartrat	Quarz	Tartrat	
3,5 kg	2 kg	3,5 kg	2 kg	
12,4	9,0	12,0	9,4	
12,6	8,9	12,1	9,0	
12,5	9,0	12,0	9,0	
12,3	8,9	11,9	8,9	
12,1	9,2	11,9	9,0	
12,2	9,1	11,9	8,8	
12,1	9,1	11,9	9,0	
12,1	8,9	11,9	8,9	
12,2	8,9	11,9	8,8	
12,1	9,1	11,9	8,7	
12,26	9,01	11,94	8,92	

#### Turmalin.

Ditrigonal pyramidal. Pyro- und piëzoëlektrische Eigenschaften wurden schon mehrmals untersucht. W. Voigt¹) fand 0,0567 für den piëzoëlektrischen Effect in der Richtung der Hauptaxe eines brasilianischen Turmalins.



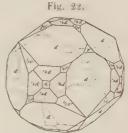
P. v. Groth, Phys. Krystallogr. 1905, 474, Fig. 438.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 1898 (Neue Folge), 66, 1040. Ausz. diese Zeitschr. 32, 204.

Erste	r Pol	Zweiter Pol			
Quarz	Turmalin	Quarz	Turmalin		
3,5 kg	3 kg	3,5 kg	3 kg		
14,4	10,6	14,1	40,5		
14,4	10,8	14,2	10,2		
14,6	10,5	14,3	40,3		
14,7	10,7	14,4	10,2		
14,7	10,8	14,7	10,1		
44,5	10,8	44,0	10,1		
14,6	10,8	14,2	10,2		
14,5	10,9	14,8	10,2		
14,6	10,8	14,2	10,4		
14,5	10,8	14,3	40,3		
44,55	40,75	14,32	10,25		
$E_x =$	0,053	$E_x=0.052$			

Zinkblende ZnS.

Fig. 24.



A. Sadebeck, Zeitschr. d. Deutschen geol. Ges. 1869, 21, Taf. 17, Fig. 8 u. 9.

Hexakistetraëdrisch. Krystalle mit stark variierendem Habitus. Pyround piëzoëlektrische Eigenschaften waren nur qualitativ bekannt. An einen flaschengrünen, eisen- und cadmiumhaltigen Spaltungsrhombendodekaëder schliff ich zwei Flächen senkrecht zu einer polaren dreizähligen Axe an und erhielt damit folgende Zahlen.

Erste	er Pol	Zweiter Pol			
Quarz	Zinkblende	Quarz	Zinkblende		
3,5 kg	3 kg	3,5 kg	3 kg		
4 4,4	8,5	14,3	9,6		
14,1	8,7	14,3	9,5		
14,1	8,7	14,2	9,5		
44,2	8,8	14,2	9,8		
44,0	8,9	14,4	9,8		
14,0	9,0	14,2	9,6		
14,1	8,9	14,2	9,4		
14,1	9,0	14,2	9,3		
44,5	9,0	44,3	9,4		
14,2	9,0	44,2	9,4		
14,14	8,85	14,25	9,53		

## Patschulikampfer $C_{15}H_{25}$ . OH.

Die Symmetrie der centrisch ausgebildeten Krystalle wurde bisher nicht näher festgestellt. Nach H. Traube¹) ist das Drehungsvermögen für das

Millimeter, umgerechnet auf das specifische Gewicht der krystallisierten Phase gleich groß bei Krystallen, geschmolzener Phase und Lösung, und zwar —1,325° für Natriumlicht. Deshalb vermutete ich, daß die Krystallstructur centrisch symmetrisch und nur das Molekül activ sei. Die Krystalle sollte man deshalb beiläufig der (di)hexagonalen bipyramidalen Klasse zuordnen. Der piëzoëlektrische Effect müßte daher den Molekülen zugeschrieben werden. Die verschiedene Orientierung letzterer in der

m m m

Fig. 23.

aus Schmelzfluß erstarrten Substanz wird jede piëzoëlek- P. v. Groth, Chem. trische Wirkung aufheben, während die optische Activität III, 763, Fig. 4555. wahrnehmbar bleibt.

40 Skalenteile = 4 Volt		20 Skalenteile = 4 Volt			30 Skalenteile = 4 Volt						
Erste	r Pol	Zweit	er Pol	Erste	er Pol	Zweit	er Pol	Erste	er Pol	Zweit	er Pol
Quarz	Kam- pfer	Quarz	Kam- pfer	Quarz	Kam- pfer	Quarz	Kam- pfer	Quarz	Kam- pfer	Quarz	Kam- pfer
3,5 kg	3 kg	3,5 kg	3 kg	2 kg	3 kg	2 kg	3 kg	4 kg	3 kg	4 kg	3 kg
36,6 36,4 36,5 36,6 36,6 36,6 37,0 36,2 36,2 36,5 36,49	0,6 0,6 0,5 0,8 0,8 0,8 0,9 0,9 0,9	35,0 35,8 35,0 35,4 35,9 35,3 35,2 35,5 35,6 35,4 35,3 <sub>6</sub>	0,8 0,8 0,6 0,7 0,8 0,4 0,8 0,9 0,7 0,9	39,7 44,0 44,0 44,2 44,5 44,6 44,4 44,0 44,4 40,9 40,9 <sub>8</sub>	1,4 1,2 1,2 1,4 1,4 1,3 1,5 1,6 1,4 1,6	44,0 43,9 43,9 44,0 43,1 43,8 43,7 44,2 43,9 44,0	1,4 1,5 1,0 1,1 1,4 1,3 1,5 1,8 1,7 1,5	30,0 29,4 29,6 30,0 30,2 29,6 29,6 30,0 29,7 29,5 29,7 <sub>6</sub>	2,0 1,4 2,0 1,6 2,5 1,2 1,9 1,9 2,0 1,84	30,3 30,5 30,4 30,9 30,5 30,8 31,3 30,6 30,5 31,5 30,7 <sub>3</sub>	1,9 2,0 2,1 2,0 1,8 2,0 1,9 1,9 1,9 1,8
$E_x =$	0,0015	$E_x =$	0,0015	$E_x =$	0,0014	$E_x =$	0,0013	$E_x =$	0,0013	$E_x =$	0,0013

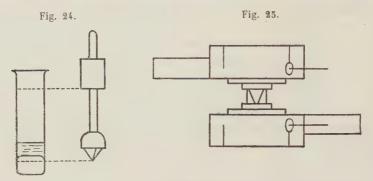
#### Diamant.

Hexakistetraëdrisch oder hexakisoktaëdrisch? Da die Krystalle nicht verletzt werden durften, konnte ich keine Präparate herausspalten lassen. Deshalb wurde jeder Krystall an ein Holzstäbchen, mit einer dreizähligen Axe in der Verlängerung desselben, verkittet (Fig. 24). Diese Vorrichtung wurde in dem Kork des Glasrohres, Fig. 24, befestigt. In dem Rohre befand sich einwenig geschmolzene Wood'sche Legierung unter heißem

<sup>4)</sup> H. Traube, N. Jahrb. f. Min. 1896, B.-Bd. 10, 790. Ausz. diese Ztschr. 30, 402. Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. LL.

Wasser. Die Krystallspitze war eben im Metall untergetaucht. Nach dem Abkühlen erhielt ich einen schönen Abdruck. Diese wurden mit einer ebenen Standfläche versehen.

Der Krystall, mit den Abgüssen als Deckel montiert, wurde in gleicher Weise wie die übrigen Substanzen zu einem Präparat verarbeitet (Fig. 25).



Fünf Diamanten wurden von mir untersucht, ohne daß sich die geringste piëzoëlektrische Wirkung bemerkbar machte.

Es mußte jetzt die Empfindlichkeit des Elektrometers gesteigert werden. Ich verringerte die Capacität der Apparate durch Ausschalten des Vergleichsquarzes. Brettchen 5 (Stereophotogramm 2) wurde mit Firniß, worin Aluminiumfeilicht eingerührt war, angestrichen. Ein darüber gestellter Faradaykäfig war mit der Elektrometerhülle und diese mit der Erde verbunden. Mit dem durch obige Untersuchungen jetzt quantitativ bekannten Patschulikampfer wurde eine Serie Beobachtungen durchgeführt. Frühere Werte (S. 561) in Betracht gezogen, wäre die Capacität auf 7 cm zu veranschlagen.

Patschulikampfer (I	Belastung 3 kg)
Empfindlichkeit des Elektrometers	Ausschlag
5	1
4 0	2
22	4
35	6,5

Bei einer Empfindlichkeit von 35 Skalenteilen für 4 Volt würde eine Substanz mit einem piëzoëlektrischen Effect 0,004 4,5 Skalenteil Ausschlag für das Kilogramm verursachen, oder eine Substanz mit dem Effect 0,0004 bei 3 kg Belastung noch 0,5 Skalenteil. Wurden die Diamanten derselben Einwirkung ausgesetzt, so verharrte der Quarzfaden im Elektrometer in seiner Nullage.

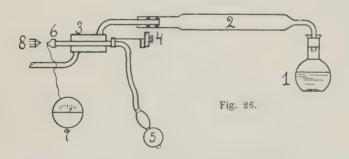
Stellen wir die erhaltenen Resultate noch einmal in einer Tabelle zusammen,

Benzil	0,237
Lithiumtrinatriummolybdathexahydrat	ca. 0,140
Weinsaures Antimonylbaryummonohydrat	0,109
Weinsaures Rubidium	ca. 0,080
Quarz	0,062
Turmalin	ca. 0,053
Zinkblende	0,047
Patschulikampfer	0,0014
Diamant	0,0000

so können wir aus diesen Beobachtungen sicher entnehmen, daß der Diamant durch Druck nicht elektrisch erregt wird.

# Pyroëlektrische Untersuchung.

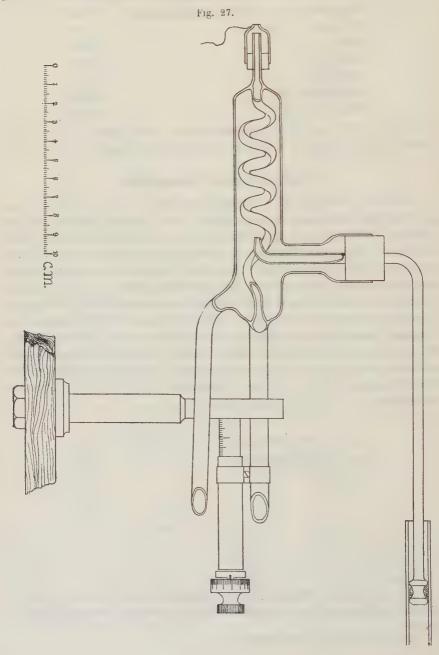
Wie ich früher (S. 547) auseinandergesetzt habe, soll möglichst ungleichmäßige Erwärmung erzielt werden. P. P. Koch's Methode¹) ist für derartige Untersuchungen am besten geeignet. Er führte heiße Luft durch ein Glasrohr mit enger Mündung an einen Punkt des Krystalls und untersuchte mit einem Elektrometer die örtlich erregte elektrische Spannung. Ich änderte nur die Apparate. So erwärmte Koch die Luft in einem Glasrohre; ich schloß dieses Rohr in ein zweites ein und führte überhitzten²) Dampf durch den zwischen beiden liegenden Raum. Dadurch konnten die Flammen weiter entfernt werden, verursachen sie doch Ladungsverluste, indem sie die Luft ionisieren. Auch flackert eine Weingeistflamme fortwährend und bringt (wie eine Voruntersuchung herausstellte) ungleichmäßige Luftströmungen hervor. Weitere Änderungen werden bei den Einzelbesprechungen der Apparate erklärt werden.



<sup>4)</sup> Ȇber eine neue Methode zur Untersuchung auf Pyroëlektricität«. Inaugural-Dissertation, München 4901. Ann. d. Physik 4906, (4) 19, 567. Ausz. diese Zeitschr. 39, 595.

<sup>2)</sup> Um Condensation vorzubeugen.

Mit einem Kautschukgebläse preßte ich Luft durch das Rohr 5-6 (Fig. 26), welches im Gehäuse 3 erhitzt wurde. Die Mündung 6 ist platiniert und mit dem Elektrometer 7 verbunden. Sie steht dem Krystall in kleinem



Abstand gerade gegenüber. Die bei der Erwärmung entwickelte elektrische Ladung ändert die Elektricitätsverteilung in der Platinspitze, und diese inducierte Ladung treibt den Quarzfaden im Elektrometer aus der Nullage. Fig. 27 und Stereophotogramm 3 geben eine Darstellung der Einzelapparate.

Im Kolben 4 wird Wasser gekocht. Der Dampf wird im Glasrohr 2 in einem Ofen für Elementaranalyse nach Dennstedt erhitzt. Er circuliert im Behälter 3 (mit einer Kieselguhrbekleidung vor Ausstrahlung geschützt), worin sich eine Glasrohrspirale befindet (Fig. 27), welche der Luft vom Gebläse 5 zum Durchtritt dient.

Die Spitze 6 ist durch einen Bernsteinring mit diesem Glasrohr verbunden.

Zur Herstellung der Spitze wurde ein Glasrohr in der erwünschten Form ausgezogen und abgeschnitten. Ein Platindraht von 0,2 mm Dicke wurde in das Glas der Mündung eingeschmolzen ohne den Kanal selbst zu beschädigen, während der Draht doch ganz in der Glasmasse eingebettet sein muß. Nun schliffen und polierten wir die Spitze derart zu, daß der Platindraht wie ein glänzender Punkt im dunkeln Glasgrunde hervortrat. Die vordere Ringfläche wurde mit einem Platinpräparat¹) bestrichen. Bei leichter Erwärmung über einer Weingeistflamme trat dann ein glänzender Platinspiegel hervor.

Dasselbe Elektrometer, welches bei der piëzoëlektrischen Untersuchung verwendet wurde, trat auch hier, seiner besonderen Eigenschaften wegen, in die Gruppe der Apparate ein.

Der Krystall war, statt in dem von P. P. Koch benutzten (mit Kugelgelenke versehenen) Krystallträger, in einem Centrier-Justierapparat zwischen fünf Bernsteinspitzen (also auch hier isoliert) aufgestellt (Fig. 28). Der Apparat gestattet die Krystalle um drei zueinander senkrechte Axen zu drehen und in zwei zueinander senkrechten Richtungen zu verschieben.

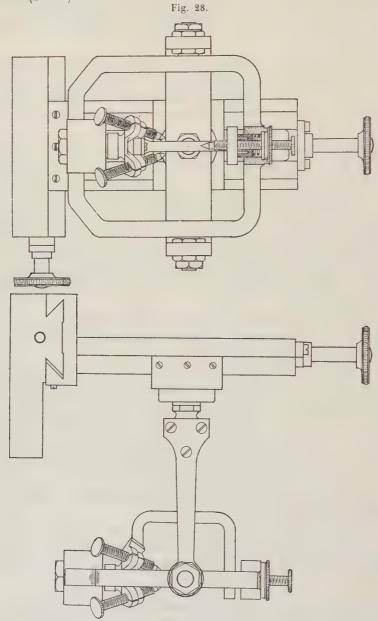
Die dritte Verschiebung wird erreicht durch Bewegung des ganzen Apparates, den Schienen 9 (Stereophotogramm 3) entlang.

Zur feineren Einstellung in diese Richtung dient die Mikrometerschraube 4 (Fig. 26 und 27).

Das Brett, auf dem alle Apparate montiert sind, wurde auch hier mit aluminiumhaltigem Firniß angestrichen und stellte den Boden eines Faradaykäfigs dar. Letzteren verband ich durch Kupferdraht 45 mit der Erde.

<sup>4)</sup> Man mische eine Lösung von 3 g Platinchlorid in 10 ccm absolutem Alkohol mit 30 ccm einer gesättigten Lösung von Borsäure in absolutem Alkohol und gieße die doppelte Menge eines Gemisches von venetianischem Terpentin in Lavendelöl (deren gegenseitiges Verhältnis nach der erwünschten Viscosität des Ganzen zu regulieren ist) hinzu.

Den Apparaten 10-14 wurde wieder ein bekanntes Potential entnommen (S. 550).



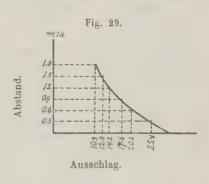
Ein leichter Druck auf den Schalter 17 führt diese Spannung dem Elektrometer zu.

Will man eine Turmalinsäule auf ihre elektrischen Eigenschaften untersuchen, so stellt man sie derart vor die Spitze, daß beider Axen zusammenfallen und der Krystall etwa 4 mm vom Platinspiegel entfernt ist. Sobald heiße Luft zum Krystall geführt wird, tritt der Quarzfaden im Elektrometer aus der Nullage und kehrt nicht in diese zurück, bevor die Temperatur sinkt. Der Krystall, der an der erwärmten Stelle z. B. positiv elektrisch wurde, erregt bei der Abkühlung an demselben Ende eine negative Ladung, welche die positive neutralisiert.

Substanzen mit mehreren polaren Symmetrieaxen verhalten sich ganz anders. Betrachten wir als Beispiel einen Quarzkrystall. Die platinierte Spitze wird derart auf eine Prismenkante gerichtet, daß die heiße Luft in der Richtung einer polaren Nebenaxe zutritt. Auch hier schlägt das Elektrometer aus, sobald warme Luft zum Krystall geführt wird, kehrt jedoch viel rascher wie beim Turmalin in die Nullage zurück. Bei längerer Erwärmung vermindert sich der Ausschlag. Dies ist nur dadurch erklärlich, daß der Krystall allmählich homogen durchwärmt wird und daher (S. 547) nicht länger eine elektrische Ladung zeigen kann. Auch wenn der Krystall sehr gut isoliert, verschwindet infolgedessen die erregte Ladung, und der Quarzfaden kehrt in die Nullage zurück, sobald die Temperaturverteilung nur kurze Zeit gleichmäßig bleibt. Sinkt jetzt die Temperatur, indem die Luftströmung unterbrochen wird, so wird die Nullage überschritten.

Für quantitative Untersuchungen ist die Methode weniger geeignet. Nur ermöglichte es mir der Umstand, daß das Elektrometer bei gleicher Manipulation etwa gleiche Ausschläge zeigte, die Elektricitätsverteilung an der Krystalloberfläche zu verfolgen.

Ein wasserheller Quarzkrystall aus Verespatak (Ungarn) wurde mit Zapon gefirnißt und immer derart orientiert, daß die Strömungsrichtung der Luft in



einer durch die Hauptaxe und eine polare Nebenaxe gehenden Ebene lag.

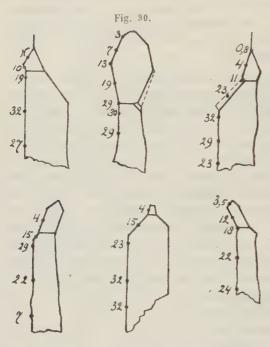
Die Empfindlichkeit vom Elektrometer war 20 Skalenteile für 1 Volt Spannung.

In jedem Punkte wurde der Ausschlag bei Abständen von 0,3..., 0,6... mm vom Krystall bis zur Spitze notiert. Mit jedem Abstand wurden fünf Versuche angestellt, der Durchschnittswert als Abscisse eingezeichnet bei dem gegebenen Abstande als Ordinate, die verschiedenen Punkte dieser Darstellung mit einer Curve verbunden, und deren Schnittpunkt mit der Abscissenaxe bestimmt.

Letzterer gibt uns den Ausschlag, den wir beobachten würden, wenn

wir Krystall und Spitze möglichst nahe aneinander brächten, ohne sie indessen sich berühren zu lassen.

Die zugehörigen Ziffern sind im Krystallabdruck, Fig. 30, jedem Beobachtungspunkte beigegeben. N stellt einen Nullpunkt an einer Zwillings-



grenze dar. Die hindurchgehende Kante zeigt analoge elektrische Eigenschaften im oberen — und antiloge im unteren Teile.

Untenstehende Tabelle gibt uns die nach obiger Methode umgerechneten Spannungen (in Volt), welche bei anderen Substanzen am Ende einer polaren Axe beobachtet wurden. Der kleine Ausschlag, von Zinkblende hervorgerufen, und der große Unterschied zwischen Turmalin und Quarz (wo zudem Ouarz schwächer reagiert als Turmalin), stellt die pyroëlektrische Methode der piëzoëlektrischen nach.

Doch wurden auch einige Diamanten auf diese Weise untersucht, wobei das Elektrometer gar keinen Ausschlag zeigte.

Strontiumditartrattetrahydrat												
		$\{C_i\}$	$_{4}H_{4}$	$O_6$	$_2S$	$rH_2$	2.4	$H_2$	0			20
Kieselzir	nke	rz										15
Turmalia	n											3
Quarz					٠	. 0				۰		1,5
Zinkblen												
Boracit												0,2
Diamant												

Folgendes darf als eine Zusammenfassung beider Untersuchungsmethoden gelten: Starke Druck- oder Temperaturänderungen konnten den Diamant nicht elektrisch erregen. Deshalb muß er den centrischen Substanzen zugerechnet werden. Er gehört der hexakisoktaëdrischen Krystallklasse an.

Nichtsdestoweniger sind in der Literatur Diamantkrystalle mit einer

tetraëdrischen Ausbildung oder mit einer Art der Zwillingsbildung, welche nur die tetraëdrische Hemiëdrie zu gestatten scheint, beschrieben. Deshalb werde ich in folgenden Auseinandersetzungen zeigen, wie alle Eigentümlichkeiten in der Ausbildung seiner Krystallflächen, -kanten und -ecken, welche so oft als Beweise für die hemiëdrische Natur des Krystalls hervorgehoben werden, sich auf vollkommenste Weise mit der holoëdrischen Natur vereinigen lassen.

# Krystallographische Untersuchung.

# Beschreibung der Sammlung Molengraaff.

Die beobachteten einfachen Formen.

#### Oktaëder.

Mathematische Oktaëder und solche, welche sich daraus durch einfache Verschiebung der Flächen herleiten lassen, daher charakterisiert sind durch ebene glänzende Flächen und gerade Kanten, sind sehr selten. Drei Krystalle der Sammlung genügten diesen Anforderungen einigermaßen. Nur einer ist als reines Oktaëder ausgebildet, während bei den beiden anderen

Individuen die Ecken, welche von allen Elementen bei dem Diamanten eben die meisten Unregelmäßigkeiten zeigen, abgestumpft waren. In steigender Vollkommenheit der Ausbildung folgen sich Ecken, Kanten und Flächen.

Letztere bieten meistens ein ebenes Ansehen, doch stellt sich bei günstiger schräger Beleuchtung auch hier heraus, daß die ideale Ausbildung einer äußerst zarten, zierlichen Zeichnung Platz gemacht hat. Sie sind wie übersät mit dreieckigen Vertiefungen, welche schon öfters zur Beschreibung und Darstellung gelangten, z. B. von F. Williams<sup>1</sup>), A. Sadebeck<sup>2</sup>), E. H. v. Baumhauer<sup>3</sup>) und H. Behrens<sup>4</sup>). Eine Oktaëdersläche von

Fig. 31.

E. S. Dana, »System of mineralogy « 1909, S. 8, Fig. 4.

Nr. 12 der Sammlung zeigte dieses Wachstum in schönster Vollkommenheit. Es gelang mir die Form in einer Photographie (Fig. 7, Taf. XII) festzuhalten, während Fig. 18, Taf. XIII, die mit einem Zeichenapparat hergestellte Abbildung eines Teiles dieser Fläche darstellt. Die Totalreflexion des von unten eindringenden Lichtes an ihren Begrenzungsebenen macht diese Ver-

<sup>1)</sup> The diamond mines of South Africa 1902, 505.

<sup>2)</sup> Abh. Akad. d. Wiss. Berlin 1876, Taf. IV, Fig. 49. Ausz. diese Zeitschr. 2, 93.

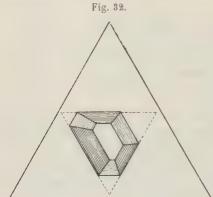
<sup>3)</sup> Archives Néerlandaises 1881, 16, 91.

<sup>4)</sup> Ebenda 1881, 16, 377.

tiefungen unter dem Mikroskop wahrnehmbar. Eine kleine Drehung des Beleuchtungsspiegels führt zum Verschwinden mancher dieser Dreiecke, während andere hervortauchen. Besonders scharf wird ihre Umgrenzung beim Abblenden des Lichtes.

Die Vertiefungen wenden ihre Ecken den Oktaëderkanten zu (Fig. 34).

Dann und wann sind sie längs einer geraden Linie gruppiert, die manchmal als äußerst feine Zwillingslamelle aus der beobachteten Fläche hervortritt.



Ausnahmsweise werden die Ecken der Vertiefungen von einer neuen Fläche modificiert, die ihnen ein sechsseitiges Aussehen verleihen,

Fig. 32 und Taf. XII, Fig. 2.

Letztere Flächen gehören einem Triakisoktaëder, erstere einem Ikositetraëder an, jedoch sind beide treppenartig ausgebildet durch oscillierende Combination mit dem Oktaëder und zeigen in jeder Stufe eine andere Neigung zum Oktaëder.

E. H. von Baumhauer's 1) Abbildung zeigt diese Eigenschaften aufs deutlichste. Sie sind am besten durch ein lagenförmiges Fortwachsen zu erklären.

Den Wachstumsvertiefungen zur Seite stehen die Wachstumshügel, derer drei in Fig. 15, Taf. XIII, schematisiert sind. Der Zwischenraum wird von einer Vertiefung eingenommen. Jeder Wachstumshügel besteht aus Elementarplatten, denen sechs Bogensegmente eine ditrigonale Form verleihen. Die Platten sind alle verschieden umgrenzt. Sie nähern sich bald mehr, bald weniger dem gleichseitigen Dreieck (Taf. XII, Photo 5, 6, 8). Die Ränder der jüngeren Elementarplatten sind meistens am stärksten gekrümmt, während die älteren sich mehr und mehr dem gleichseitigen Dreieck der Oktaëderfläche anschmiegen.

Namentlich an den Oktaëderecken tritt das lagenförmige Wachstum schön hervor. Öfters zeigen die Krystalle an diesen Stellen in der Richtung der Oktaëderkanten, rinnenförmige Furchen (getrennt durch unregelmäßige Erhebungen, Taf. XII, Photo 4), denen sie von holländischer fachmännischer Seite den Namen »Kerfkanter« verdanken. Manchmal werden derartige Krystalle als Durchwachsungszwillinge tetraëdrischer Individuen beschrieben, jedoch wird später erörtert werden, wie diese Formen durch ein lagenförmiges Wachstum sehr bequem hervorgebracht sein können.

<sup>4)</sup> l. c. pl. IV.

#### Hexaëder.

Dieser Körper zeigt sich als selbständige Krystallform, oder seine Flächen modificieren die Oktaëderecken, sind jedoch niemals glatt ausgebildet, sondern übersät mit pyramidalen Vertiefungen, die immer genau diagonal zur Flächenumgrenzung orientiert sind. Letztere stören daher die holoëdrische Symmetrie nicht im geringsten.

Dann und wann nimmt eine derartige Vertiefung die ganze Fläche ein und ihr Boden zeigt dann wieder die gleichen Wachstumsfiguren. Derartige Pyramiden können so tief in den Krystallköper eindringen, daß ihre Gipfel sich berühren und der Krystall wie durchlöchert erscheint. Die Wandungen dieser Löcher sind treppenartig ausgebildet, wie diejenigen in den dreieckigen Vertiefungen der Oktaëderflächen. Jede Stufe ist von einer Hexaëder- und einer Ikositetraëderfläche begrenzt, welch letztere eine wechselnde Neigung zur Kubusfläche zeigt. Ausnahmsweise besaß Nr. 222 der Sammlung nur oktaëdrische Begrenzungsflächen in den Vertiefungen (Taf. XII, Fig. 4).

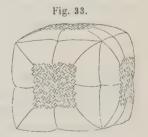
Die vorige Structur zeigt sich an den Abstumpfungen der Ecken von Krystallen mit oktaëdrischem Habitus und in den Flächenmitten von Krystallen mit kubischem Habitus.

Kubische Diamanten zeigen durchweg längs den Rändern eine stark gewölbte Zone, welche von gerundeten Kanten, die an jene des Hexakisoktaëders erinnern, in Felder zerlegt werden. Die Kubuskanten sind ein-

gebuchtet, und die Krystalle zeigen Einschnürungen längs den Hauptsymmetrieebenen, denen sie ihren Namen »Pakmatje« 1) verdanken (Fig. 33).

Hexaëder ohne Einschnürungen zeigen an den Kanten kleine Flächen vom Rhombendode-kaëder oder vom Tetrakishexaëder. Die Tetrakishexaëderslächen können eine größere Ausdehnung erlangen, sind auch parallel zum Oktaëder gestreift, dazu aber parallel zu den Kubuskanten gewölbt.

Alle Diamantkuben zeigen, ungeachtet ihrer weiteren Ausbildung (eingeschnürt oder nicht),



P. v. Groth, Mineraliensammlung, Straßburg 4878, Taf. I, Fig. 7.

immer kleine Flächen vom Oktaëder, denen parallel eine bald gröbere, bald feinere Streifung die Krystalloberfläche durchquert. Wird diese immer feiner, so bekommen die Krystalle einen fettartigen Glanz.

Auch diese Structurformen sind, wie sich später herausstellen wird, dem nach der Oktaëderfläche lagenförmigen Bau zu verdanken.

<sup>4)</sup> pak = Pack in dem Sinne eines geschnürten Ballens; matje = Matte, seiner parkettierten Oberfläche wegen.

#### Rhombendodekaëder.

Dieses zeigt sich als Einzelform und in Combination mit Oktaëder und Kubus. Seine Flächen sind nur ausnahmsweise eben, meistens concav oder convex ausgebildet und dabei öfters längs der kürzeren Diagonale in zwei dreieckige Felder zerlegt. Der Name »vicinale Tetrakishexaëder« wäre für diese unregelmäßigen Gebilde mit krummen, öfters geschlängelten Kanten manchmal besser gewählt.

Die dreizähligen Ecken zeigen vielfach Abstumpfungen nach dem Oktaëder, denen parallel die Krystalloberfläche wieder eine feine Streifung offenbart. Sie durchqueren die Dodekaëderflächen in der Richtung ihres längeren Durchmessers und erinnern an die Bauart des Magnetits, der sie jedoch an Genauigkeit weit nachstehen (Fig. 3, Taf. XII). Wird die Streifung immer feiner, so erlangen die Krystalle auch hier einen fettartigen Glanz, ein Übergang, der durch Nr. 196 der Sammlung schön klargelegt wurde. Dieser, ein südafrikanischer Diamant, zeigt eine matte Stelle mit sichtbaren Streifen in sonst glatter Oberfläche.

Andere Wachstumsfiguren bietet die Dodekaëderfläche uns nicht.

### Tetrakishexaëder.

Man beobachtet ihre Flächen längs den Kubuskanten und an sogenannten Dodekaëdern mit eingeknickten Flächen. Sie sind noch stärker gerunzelt wie die Dodekaëderflächen, auch hier parallel zum Oktaëder, und dürfen daher nicht als eigentliche Krystallflächen betrachtet werden.

#### Triakisoktaëder

zeigen sich nur ganz ausnahmsweise als Einzelform, jedoch manchmal längs der Ränder von Oktaëderzwillingen, wie auf S. 577 erörtert wird. Flächen und Kanten sind dann immer gekrümmt. Weiter zeigt sich diese Fläche nur in den sechsseitigpyramidalen Vertiefungen vom Oktaëder.

#### Hexakisoktaëder

treten nur sparsam als Einzelform auf, denn meistens werden sie von dem Oktaëder modificiert. Parallel mit dessen Flächen verläuft wieder eine Streifung über die Krystalloberfläche.

Öfters bestimmen sie die Ränder der Wachstumshügel auf der Oktaëderfläche, denen sie eine ditrigonale Form verleihen, welche auf S. 570 beschrieben wurde.

Wie nachstehende Figuren zeigen, ist die Oberfläche immer convex. Die Körper nähern sich meistens dem Rhombendodekaëder oder dem Tetrakishexaëder.

#### Ikositetraëder

wurden niemals als Einzelformen beobachtet. In den Vertiefungen der Kubus- und Oktaëderflächen sind sie jedoch eine gewöhnliche Erscheinung.

2 2 2

Fig. 34.

170 Jan 170 Ja

Fig. 35.

A. Sadebeck, Abh. d. k. Akad. d. Wiss. Berlin 1876, Taf. I, Fig. 8.

Wir hoben schon S. 570 hervor, daß die Ikositetraëderflächen in diesen Grübchen keiner bestimmten Form angehören und sich mit dem Oktaëder oscillierend zu unregelmäßigen treppenartigen Gebilden aggregieren.

## Hemiëdrisch aussehende Formen.

Die Sammlung enthält manche unregelmäßigen Krystallgebilde, die offenbar alle Störungen im Wachstum ihre Entstehung verdanken. Meistens zeigt sich nur der Erfolg, während die Ursache der Unregelmäßigkeit nicht näher zu bestimmen ist. Nr. 302 der Sammlung macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme (Fig. 46, Taf. XIII). Das Dodekaëder bestimmt seinen Habitus, und die Flächen sind, wie immer, parallel ihrem längeren Durchmesser gestreift. Die Vertiefungen A und B erregen sofort unsere Aufmerksamkeit, denn die Körper, durch welche sie verursacht wurden, besaßen einen vollkommenen oktaëdrischen Habitus, wie der Lackabguß, Fig. 46b, von Vertiefung A, klargelegt. Daraus wäre am einfachsten auf einen mit dem Hauptkrystall parallel verwachsenen Diamanten zu schließen. Die Wände der Höhlungen glänzen und zeigen dieselbe lagenförmige Ausbildung wie das Oktaëder, stellenweise sogar die bekannten dreieckigen Vertiefungen, deren Orientierung ganz naturgemäß ist, wenn man bedenkt, daß die Oktaëderfläche der Höhlung B, worauf sie abgebildet sind, dem ersten Oktanten angehört. Kurz, die Wände zeigen alle Eigentümlichkeiten einer ordentlichen Krystallsläche, sind daher keine Verwachsungsebenen. Offenbar ist der Diamant nach Entfernung dieser Fremdlinge fortgewachsen.

Infolge einer Verlängerung oder Verkürzung der vierzähligen Axe zeigen einige Krystalle einen anscheinend tetragonalen Habitus, wie Nr. 240 (Brasilien), ein Oktaëder in der Gestalt eines Protoprisma mit Protopyramide und Nr. 499 (Südafrika), ein Rhombendodekaëder als Protoprisma mit Deuteropyramide ausgebildet.

Andere, meistens dodekaëdrische Diamanten, zeigen ditrigonalen Habitus infolge einer Verlängerung der dreizähligen Axe. Die Dimensionen zweier derartiger Krystalle (Nr. 202, Brasilien) sind:

- 1) Durchmesser nach der a-Axe 1 mm, Durchmesser nach der e-Axe 2,5 mm.

Wo zwei parallele Dodekaëderslächen stärker ausgebildet sind, — man könnte auch sagen, wo der Krystall in der Richtung einer zweizähligen Axe verkürzt ist —, entstehen rhombische Formen, die öfters einem Melonensamen tressend ähnlich sind (Nr. 38).

Auch pseudomonokline Krystalle, bei denen bald eine Dodekaëder-, bald eine Hexaëdersläche als Symmetrieebene hervortritt, werden beobachtet. Letzterer Fall ist in den Figuren 40 (Nr. 68, Bahia) und 42 (Nr. 40, Südafrika), dargestellt (Taf. XIII).

Dann und wann zeigen beide Enden einer oder mehrerer Symmetrieaxen eine verschiedene Ausbildung:

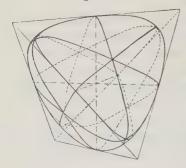
Nr. 44 (Bultfontein) zeigt dies für beide Enden einer vierzähligen Axe (Taf. XIII, Fig. 11).

Nr. 43 (Bultfontein), dasselbe hinsichtlich einer zweizähligen Axe (Taf. XIII, Fig. 44).

Schließlich ist Nr. 70 (Südafrika) hemimorph nach einer dreizähligen Axe ausgebildet, denn nur eine Fläche ist eben und zeigt dreieckige Vertiefungen in der zum Oktaëderdreieck normalen Orientierung, während diese auf einer Tetraëderfläche um 480° gewendet sein müßten. Der Krystall darf daher nicht als ein Tetraëder betrachtet werden (Taf. XIII, Fig. 47).

Wenn an einem Diamanten mehrere Oktaëderslächen entwickelt sind, zeigen diese eine verschiedene Größe. Ganz regellos tritt diese oder jene

Fig. 36.



Oktaëdersläche zurück, kann selbst verschwinden, wo sie z. B. von Rhombendodekaëder- oder Triakisoktaëderslächen ersetzt wird. Nur ganz ausnahmsweise sind, wie der tetraëdrischen Hemiëdrie gebührt, die abwechselnden Oktaëderslächen größer entwickelt. Auch derartige Krystalle waren vertreten und gewiß viel zahlreicher als in normalem, nicht ausgewähltem Diamantenmaterial. Dennoch waren nur vier vorhanden:

Nr. 341 (Kimberley), Krystall mit Oktaöder- und Rhombendodekaöderflächen. Erstere abwechselnd größer und kleiner ausgebildet.

Nr. 344 (Du Toit's Pan), Oktaëder-Tetrakishexaëder. Die Oktaëder-flächen: (144),  $(\overline{144})$ ,  $(\overline{144})$ ,  $(\overline{144})$  sind etwas größer entwickelt als die übrigen.

Nr. 54. Nur obige Oktaëderflächen entwickelt (Taf. XIII, Fig. 9).

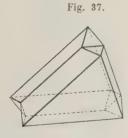
Nr. 300 (Canavieiras). Hexaëder, schematisiert in Fig. 36, welches als Combination vom positiven mit dem negativen Hexakistetraëder zu betrachten wäre, wenn beider Sekanten Durchschnittskanten nicht fehlten, indem die Flächen der einen Form ganz gelinde in die der anderen überbiegen. Seine Oberfläche war durch die bekannten kleinen, kugelförmigen Einschlüsse Göppert's grün gefärbt.

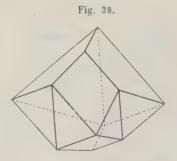
## Zwillinge.

Diamant zeigt nur solche nach der Oktaëdersläche.

Bei Hexaëdern erreichen sie nur selten die beim Fluorit staunenswerte mathematische Ausbildung. Meistens treten nur wenige Krystallecken in der festgelegten Orientierung aus den Hexaëderflächen hervor.

Krystalle mit dodekaëdrischem Habitus zeigten uns nur Zwillingslamellen, von denen sie öfters parallel zu mehreren Oktaëderflächen durchdrungen werden. Jede Dodekaëderfläche wird dann rautenförmig zerteilt. S. 570 lenkten wir schon die Aufmerksamkeit auf die Orientierung dreieckiger Eindrücke auf den Oktaëderflächen längs diesen schnurgeraden Linien.





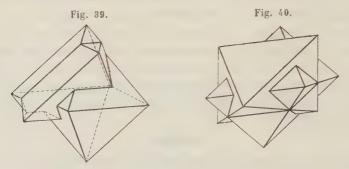
Oktaëdrische Krystalle zeigen dieses Gesetz in der Form von Berührungs-, Durchwachsungs- und lamellaren Zwillingen. Eine ideale Darstellung der Berührungszwillinge gibt Fig. 37. Diese Körper sind meistens parallel zur Zwillingsebene abgeplattet, eine bei Zwillingen häufig vorkommende Erscheinung 1).

Ein mit Nr. 28 (Südafrika) übereinstimmender Krystall wurde schon

<sup>4)</sup> F. Becke, Tschermak's min. u. petrogr. Mitt. 1903, 22, 195 (beim Orthoklas). Ref. diese Zeitschr. 1906, 41, 491.

von Sadebeck<sup>1</sup>) beschrieben (Fig. 38). Das eine Individuum dringt nur wenig in das andere ein.

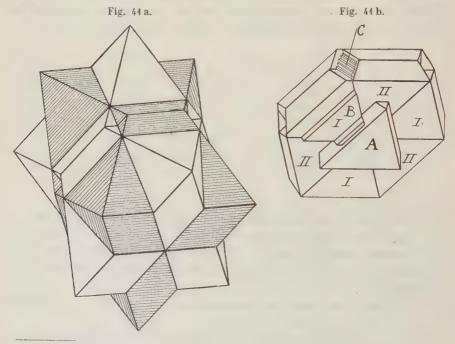
Bei Nr. 27 (Südafrika), Fig. 39, ist der eine Krystall schon beträchtlich vom anderen eingeschlossen.



Endlich stellt Nr. 29 (Südafrika), Fig. 40, die vollständige Durchwachsung dar.

Auch ist wiederholte Zwillingsbildung nicht selten, wie Fig. 41b hervorhebt, Nr. 7 (Kap).

Wie Fig. 41a zeigt, können wir diesen Krystall betrachten als eine, parallel zur Ikositetraëderfläche (112) symmetrische Durchwachsung zweier



4) Abh. d. k. Akad. d. Wiss. Berlin 1876, Taf. II, Fig. 20.

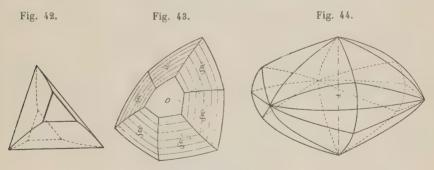
Berührungszwillinge nach (111); oder als eine nach der Oktaëdersläche (111) symmetrische Durchwachsung zweier Paare, parallel verwachsener Oktaëder.

Derartige Zwillinge zeigen meistens kleinere oder größere Unregelmäßigkeiten im Habitus.

Immer sind die Krystalle in der Richtung der Zwillingsaxe verkürzt, eine Erscheinung, die auch beim Spinell wohlbekannt ist, und der sie den Namen »platte naadsteen«¹) vom Diamantschleifer verdanken (Fig. 37). Auch der Durchwachsungszwilling, Fig. 40, zeigt diese Unregelmäßigkeit, wobei die Centren der Individuen hier nicht einmal zusammenfallen und beide eine rhomboëdrische Gestalt bekommen.

Einspringende Ecken werden möglichst ausgefüllt, demzufolge die Krystalle, Fig. 37, öfters eine rein dreieckige Form bekommen, wie sie freilich durchweg beim Spinell vorliegt.

Der bei ihm übliche lagenförmige Bau wird auch hier vom Diam<sup>anten</sup> beibehalten, und der Krystall Fig. 44 zeigt auf den mit I bezeichneten Segmenten einen, der Centralschale A parallel orientierten, treppenartigen Bau B, demzufolge diese Segmente etwas rascher wachsen als die Abteilungen II, welche in Zwillingsstellung zur Centralschale A orientiert sind. Auch in den Höhlungen C zeigt sich gleiches Wachstum. Wie gesagt, genügt die Trennungsebene der Individuen I und II im großen ganzen der Orientierung von {211}, denn dieses Ikositetraëder steht senkrecht zur Oktaëderfläche. Wo die Schalen B jene auf den Segmenten II überragen, tritt diese Fläche hervor und zeigt eine Streifung parallel zum Wachstum C, also in der Richtung einer Oktaëderfläche.



A. Sadebeck, Abh. Akad. d. Wiss. Berlin 1876, Taf. II, Fig. 46.

Nahtsteine werden längs ihrem Zwillingsrande öfters von Triakisoktaëderflächen begrenzt, wie Nr. 360 (Bahia), Fig. 42. Der Charakter dieser Flächen wurde schon S. 572 beschrieben. Infolge ihrer Wölbung führen sie in die Form Fig. 43 hinüber, welche auch in dieser Sammlung vertreten war (Nr. 293, Bahia).

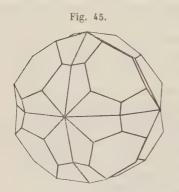
<sup>1)</sup> platte = niedrige; naadsteen = Stein mit einer Naht.

Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. LI.

Nur einmal wurde ein Tetrakishexaëder als Zwilling beobachtet: Nr. 276 (Vaalriver diggings), Fig. 44 und Taf. XIII, Fig. 43. Die Verwachsungslinie dieser ditrigonalen Bipyramide ist so ziemlich ein regelmäßiges Sechseck. Berechnen wir, welche Werte für h und k im Symbol  $h k 0 \ (h > k)$  dieser Anforderung genügen können, so resultiert h = 1 und k = 1, das Dodekaëder 1), nur infolge der Flächenwölbung kann hier ein Tetrakishexaëder auftreten.

### Kerbkanter.

Eine sehr regelmäßige Erscheinung bei den Diamanten mit oktaëdrischem Habitus ist, wie schon S. 570 beiläufig bemerkt wurde, das Auftreten eingekerbter Kanten (Taf. XII, Fig. 4). Abbildungen, wie Fig. 45, nach Hai-



dinger, sind offenbar stark schematisiert. Keiner der zahlreichen Vertreter dieser Art zeigte ebene Flächen, denen ein Symbol beigelegt werden konnte. Sie waren vielmehr immer rinnenförmig gebogen und zeigten eine Streifung parallel zum Oktaëder.

Die Erklärung Sadebeck's, als wären diese Einkerbungen dem nach dem Oktaëder lagenförmigen Bau zuzuschreiben, ist mit dem ganzen Habitus in vollstem Einklang. Wie wir auf den folgenden Seiten genauer ausführen werden, ist zu ihrer

Bildung keine Zwillingsdurchwachsung erforderlich.

$$x = \frac{k}{h+k}x + \frac{k+1}{h+k}; \quad y = -\frac{h}{h+k}x - \frac{h-1}{h+k}$$

$$m_1 = \frac{k}{h+k} \qquad n_1 = -\frac{h}{h+k}$$

$$\cos \alpha_1 = \frac{k}{\sqrt{2(h^2 + h \cdot k + k^2)}}$$

$$\cos \beta_1 = -\frac{h}{\sqrt{2(h^2 + h \cdot k + k^2)}}$$

$$\cos \gamma_1 = \frac{h+k}{\sqrt{2(h^2+h\,k+k^2)}}$$

$$x-y-z=1 \leftarrow \text{Kante } l_2 \rightarrow hx+kz=1$$
Gleichungen
$$x=-\frac{k}{h}x+1; y=-\frac{h+k}{h}z$$
Richtungs-
coëfficienten
Richtungs-
cosini
$$\cos \alpha = \frac{m}{\sqrt{m^2+n^2+1}}; \cos \alpha_2 = -\frac{k}{\sqrt{2(h^2+hk+k^2)}}$$

$$\cos \beta = \frac{n}{\sqrt{m^2+n^2+4}}; \cos \beta_2 = -\frac{h+k}{\sqrt{2(h^2+hk+k^2)}}$$

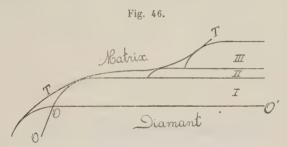
$$\cos \gamma = \frac{1}{\sqrt{m^2+n^2+4}}; \cos \gamma_2 = \frac{h}{\sqrt{2(h^2+hk+k^2)}}$$

<sup>4)</sup> Eine regelmäßig sechseckige Verwachsungslinie zeigt das Tetrakishexaëder, dessen Flächen  $(h\ k\ 0)$  und  $(h\ 0\ k)$ ,  $(h\ > k)$  von  $(4\,\overline{4}\,\overline{4})$  in Kanten, die sich unter 4200 treffen, durchschnitten werden.  $(h\ k\ 0)$  hx + ky = 4  $Kante\ l_1$  x - y - x = 4  $Kante\ l_2 \longrightarrow hx + kx = 4$  k + k + k = 4 k + k + k + k = 4

# Die Unregelmäßigkeiten der Diamantkrystalle erklärt als Wachstumserscheinung.

Der Diamant ist lagenförmig nach den Oktaëderflächen gebaut. S. 570 beschrieben wir schon die Gestalt dieser Schalen mit Hilfe der Fig. 45, Taf. XIII, und hoben hervor, daß die jüngeren Lagen ditrigonal umgrenzt sind, und zwar um so deutlicher, je jünger sie sind, vielleicht zufolge einer allgemeinen Eigenschaft der Krystalle, allmählich ihre Gestalt zu vereinfachen 1).

Jede Oktaëdersläche zeigt mehrere solche Gebilde, und die Frage. weshalb keine gleichmäßige Stoffanlagerung auftritt, läßt sich schwierig entscheiden. P. Gaubert²) ist der Meinung, daß Wachstumshügel da auftreten, wo die Stoffzuführung eine ganze Fläche zu nähren nicht genügt. Ist dies auch für die Krystallisationsbedingungen des Diamanten stichhaltig, so deutet sein Habitus darauf hin, daß der Diamant im Verhältnis zur Nahrung zu rasch gewachsen ist.



Betrachten wir jetzt diese Bauart mehr im einzelnen. In der Fig. 46 stellen O O und O O' zwei Oktaëderflächen dar, deren Kante senkrecht zur Zeichnungsebene steht.

Der Übersättigung in der Matrix zufolge legen sich neue Krystallelemente der Oktaëderfläche OO' an. Es wächst eine Schale heran, welche sich allmählich ausbreitet, bis aus irgend einem Grunde das Wachstum aufhört und Schale I fertig vorliegt. Das Spiel wiederholt sich, und es entstehen die Lagen II, III usw.

$$\cos \varphi$$
 (scharfe Winkel  $l_1 \wedge l_2$ ) =  $\frac{-h^2 + h(h+k) + h(h+k)}{2(h^2 + hk + k^2)}$  =  $\cos 60^0 = \frac{1}{2}$   
 $h^2 + hk + k^2 = 2h^2 + 2hk - k^2$   
 $h^2 + 2hk - 2k^2 = 0$ .

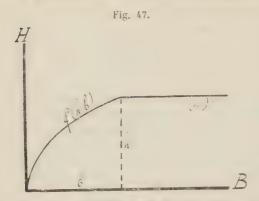
Vorausgesetzt:  $h = k + \lambda$  wird  $3k\lambda + \lambda^2 = 0$ , also  $\lambda = 0$  (h = k) oder  $\lambda = -3k$  (h = -2k).

Letztere Flächen: (210) und (201) entsprechen nicht den Randflächen des Körpers Fig. 43, Taf. XIII, wenn die Zwillingsebene die Orientierung (4114) einnimmt.

4) G. Wulff, über die Capillaritätsconstanten der Krystallflächen in bezug auf die Mutterlauge. Theorie von P. Curie, diese Zeitschr. 4904, 34, 512.

2) Bull. d. l. soc. fr. de min. 1904, 27, 56. Ausz. diese Zeitschr. 45, 408.

In einem bestimmten Moment wird der Krystall scheinbar umgrenzt von der Tangentialebene T T, welche nur dann überall gleiche Neigung zeigt,

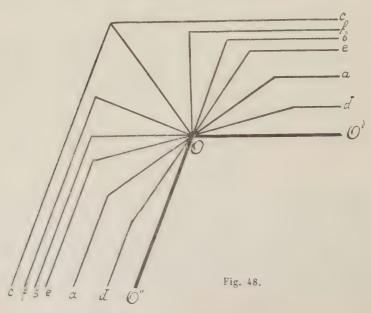


wenn die Platten gleich dick sind und in demselben Abstand hintereinander zurücktreten. Sind die Lagen verschwindend dünn, so wird das Wachstum stetig, und  $\frac{dh}{db}$  repräsentiert das Verhältnis der Dickenzunahme zur Breitenabnahme der freien Ebene 144 (Fig. 47). Hier haben wir zeitweilig der Anla-

gerung neuen Stoffes auf die Oberfläche f(b) keine Rechnung getragen. Im folgenden besprechen wir das Wachstum in Lagen verschwindender oder meßbarer Dicke mit trigonaler oder ditrigonaler Umgrenzung der Schalen in den Voraussetzungen: 1.  $\frac{dh}{db}$  constant, 2.  $\frac{dh}{db}$  nimmt ab, 3.  $\frac{dh}{db}$  nimmt zu, 4.  $\frac{dh}{db}$  nimmt anfangs zu und dann ab, 5.  $\frac{dh}{db}$  nimmt mehrmals zu und ab.

# Die Lagendicke ist verschwindend klein.

1. 
$$\frac{dh}{db}$$
 = constant.



Die Oberfläche f(hb) gestaltet sich als ebene Fläche mit der Neigung  $\varphi,$  wenn tg  $\varphi=\frac{dh}{db}$ .

A. Trigonal umgrenzte Schalen.

a. 
$$\frac{dh}{db} = tg 35^{\circ} 15' 52''$$
.

Der Krystall zeigt die Combination vom Oktaëder mit dem Rhombendodekaëder: Fig. 49 und Schnittlinie a der Fig. 48.

Fig. 49.

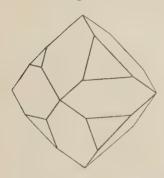
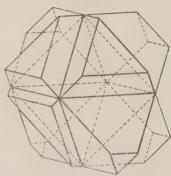


Fig. 50.

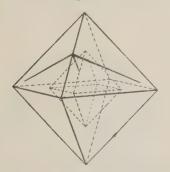


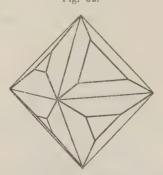
b. 
$$\frac{dh}{dh} = tg 70^{\circ} 31' 44''$$
.

Reiner Kerbkanter mit Oktaöderslächen in den Einkerbungen, Fig. 50 und Linie b Fig. 48.

c. 
$$\frac{dh}{db} = tg \ 125^{\circ} \ 15' \ 52''$$
.

Wird  $\frac{dh}{db} > 90^{\circ}$ , so wird die Breitenabnahme aufeinanderfolgender Lagen in eine Zunahme ihrer Oberfläche verkehrt. Sobald das Maximum Fig. 51.





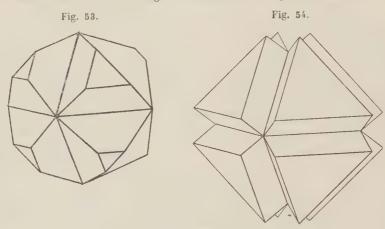
125° 15′ 52″ erreicht ist, schließt sich die freie Krystalloberfläche zu einem reinen Oktaëder, Fig. 51 und Linie c Fig. 48.

d. 
$$\frac{dh}{dh}$$
 < tg 350 15' 52".

Combination des Oktaëders mit einem Triakisoktaëder, z.B.  $\{111\}$ ,  $\{221\}$  für  $\varphi = 15^{\circ}47\frac{1}{2}'$  Fig. 52 und d Fig. 48.

e. tg 
$$70^{\circ}$$
 31' 44"  $> \frac{dh}{db} >$  tg  $35^{\circ}$  15' 52".

Kerbkanter mit Triakisoktaëderflächen in den Einkerbungen, z. B. {111}, {221} für  $\phi = 55^{\circ}$  44'14", Fig. 53 und Linie e der Fig. 48. Fig. 53 geht durch eine Parallelverschiebung der Flächen aus Fig. 52 hervor.



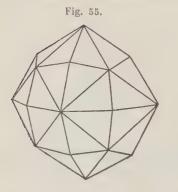
f.  $tg 125^{\circ} 15' 52'' > \frac{dh}{db} > tg 70^{\circ} 31' 44''$ .

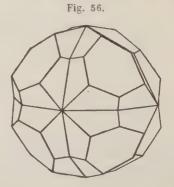
Kerbkanter mit Ikositetraëderflächen in den Einkerbungen, z. B. {111},  $\{211\}$  für  $\varphi=90^\circ$ , Fig. 54 und Linie f der Fig. 48.

# B. Ditrigonal umgrenzte Schalen.

Die hieraus hervorgehenden Gestalten lassen sich in zwei Arten einteilen:

B<sub>1</sub> normale Hexakisoktaëder Fig. 55 und ihre Combination mit dem Oktaëder.



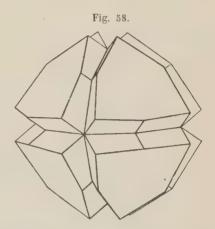


B<sub>2</sub> Kerbkanter mit Hexakisoktaëderflächen in den Einkerbungen.

Aus einer Grundform, z.B. {324}, gehen drei Kerbkanter hervor, weil ihre Flächen sich auf drei verschiedene Weisen zu Paaren gruppieren können.

Aus dem Hexakisoktaëder (324) erhält man die Körper: Fig. 56, 57 und 58.

Fig. 57.



Das Tetrakishexaëder  $\{k\,h\,0\}$ , hier  $\{24\,0\}$  führt aus  $B_1$  zu  $B_2$  hinüber und die Neigung seiner Flächen zum Oktaëder stellt den zugehörigen Grenzwinkel dar.

$$\label{eq:phi} \operatorname{tg}\,\varphi = \frac{\sqrt{2\left(h^2-hk+k^2\right)}}{h+k}\,.$$

Für  $\{240\}$  wird tg  $\varphi = \frac{1}{3}\sqrt{6}$   $\varphi = 39043'50''$ .

2.  $\frac{dh}{db}$  nimmt allmählich ab.

Die Krystallflächen sind convex gestaltet.

Fig. 59.

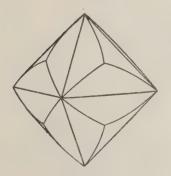
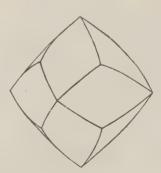
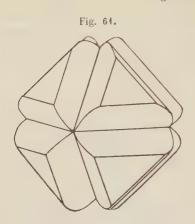


Fig. 60.



# A. Trigonal umgrenzte Schalen.



Die Flächen gestalten sich convex cylindrisch nach den Oktaëderkanten. Die weniger geneigten Formen aus Abteilung 4. A. werden den steileren aufgesetzt, demzufolge nur zwei neue Formen entstehen:

- Triakisoktaëder mit convex cylindrischen Flächen, Fig. 59, zum Teil unter dem Namen Dodekaëder vereinigt, Fig. 60.
- Kerbkanter mit convex cylindrischen Wänden in den Einkerbungen. Fig. 64.

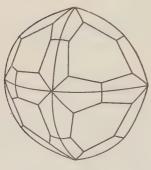
# B. Ditrigonal umgrenzte Schalen.

- $B_1$ . Die aufeinanderfolgenden Lagen sind gleichförmig gestaltet. Die Krystallflächen sind parallel den mittleren Kanten vom Hexakisoktaëder convex cylindrisch ausgebildet. Die Gestalten nähern sich denen der folgenden Gruppe  $(B_2)$ .
- B<sub>2</sub>. Die ditrigonal umgrenzten Schalen werden allmählich trigonal. Die Krystalloberfläche ist gewölbt. Als neu treten hinzu:

# 3. $\frac{dh}{db}$ nimmt allmählich zu.

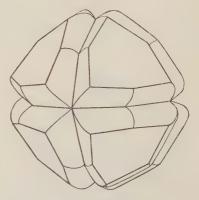
Die Krystallflächen sind concav gestaltet. Es läßt sich dieselbe Gruppen-

Fig. 62.



4. Hexakisoktaëder mit gewölbten Flächen.

Fig. 63.



2. Kerbkanter mit gewölbten Flächen in den Einkerbungen.

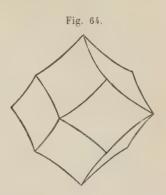
einteilung wie oben durchführen, doch treten die Gestalten selten beim Diamanten auf, weshalb ich nur einen Fall näher beschreiben will:

Trigonal umgrenzte Schalen.

Die steileren Formen der Abteilung 4. A. setzen sich den niedrigeren auf. Die Krystallflächen werden parallel zu den Oktaëderkanten concav cylindrisch.

# Beispiel:

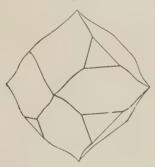
Rhombendodekaëder mit concav cylindrischen Flächen. Fig. 64.



4.  $\frac{dh}{db}$  nimmt erst zu und dann wieder ab.

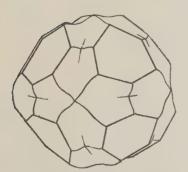
Auch hier wollen wir nur zwei Fälle näher betrachten:

Fig. 65.

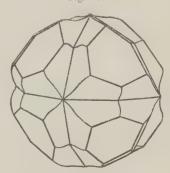


4. Rhombendodekaëder mit rinnenförmigen Flächen.

Fig. 66.

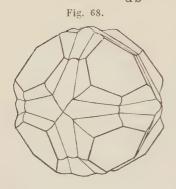






2. Kerbkanter mit ebensolchen Flächen.

# 5. dh nimmt mehrmals zu und ab.



Es entstehen Kerbkanter mit gerippten Einkerbungen, Fig. 68, die in folgende unstetige Wachstumsart hinüberführen.

# Die Lagen zeigen eine bedeutende Dicke.

Da  $\frac{dh}{db}$  mehrmals bis auf Null abnimmt, einige Zeit in diesem Grenzwert verharrt, um dann wieder heranzuwachsen, handelt es sich hier nur um einen Specialfall der eben erwähnten Auseinandersetz-

ungen. Es treten immer treppenartige Gebilde auf.

# Kritische Betrachtung der beobachteten Formen, im Verband mit den in der Literatur beschriebenen.

Es werden für den Diamant folgende Formen erwähnt:  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{310\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{320\}$ ,  $\{430\}$ ,  $\{11.10.0\}$ ,  $\{221\}$ ,  $\{511\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{321\}$ ,  $\{431\}$ ,  $\{541\}$ ,  $\{651\}$ . Jedoch werden diese nicht alle als wahre, das heißt ebene Krystallflächen beobachtet.

## Oktaëder.

Die glänzenden ebenen Flächen dieses Körpers darf man ruhig als Krystallflächen gelten lassen.

#### Hexaëder.

Ebene Flächen der Orientierung (100) treten nur in den pyramidalen Vertiefungen vom Kubus auf.

#### Rhombendodekaëder.

Zwar ist diese Fläche bisweilen glänzend aber, wie schon öfters gesagt, immer gewölbt. Ihr Symbol variiert von  $\{110\}$  bis  $\{h\ h\ l\}$ , solange sie cylindrisch bleibt. Meistens jedoch schwankt die Orientierung und mit ihr das Symbol  $\{h\ k\ l\}$  der Tangentialebene von Punkt zu Punkt.

#### Hexakisoktaëder.

Auch dieses zeigt immer eine convexe Oberfläche.

Aus Sadebeck's Abhandlung wurden in die Literatur folgende Symbole entnommen: {324}, {434}, {544}, {654}. Es muß jedoch erwähnt werden, daß Sadebeck selbst folgenden Ausspruch Haüy's seinen Betrachtungen vorausschickte:

Si l'on essayoit, ainsi que je l'ai fait, de soumettre au calcul, une de ces lois variables, qui sont susceptibles de produire des formes

sphéroïdales, ce seroit une de ces recherches que l'on ne se permet que pour satisfaire sa curiosité.«

Sadebeck war der Meinung, daß alle Hexakisoktaëder beim Diamanten Tetrakisdodekaëder sind, das heißt, die Kanten vom Rhombendodekaëder auch die längeren Kanten vom Hexakisoktaëder darstellen (l. c. S. 96). Ihr Symbol wäre dann:  $\{k+l,k,l\}$ .

Vor dem Reflexionsgoniometer beobachtet, zeigte der Polwinkel der mittleren Kante Werte von etwa 450-300, aus denen Sadebeck entnahm, daß dieses Symbol von {651} bis {324} variierte.

Aus dieser Reihe hob er jene Formen, für welche l=4, hervor und erwog weiter, inwiefern die Symbole  $\{324\}$ ,  $\{434\}$ ,  $\{544\}$  und  $\{654\}$  anderen Tetrakisdodekaëdern zwischen  $\{324\}$  und  $\{654\}^4$ ) vorgezogen werden sollten.

- {324}. Dieser Körper wird von {444} in regelmäßigen Schsecken geschnitten. Sadebeck hob selbst hervor, daß diese Figuren beim Diamanten niemals auftreten und dieses Symbol zu streichen sei.
- {431}. Sadebeck hat das mutmaßliche Auftreten dieser Fläche nicht näher begründet.
- (541). Das symmetrische Sechseck, in dem dieser Körper vom Oktaëder geschnitten wird, zeigt Winkel von 87°47′, bezw. 152°13′. Öfters beobachtete Sadebeck die Winkel 88° und 152°, weshalb er diese Form mehr hervorhob.
- {651}. Dieser Körper wird von {111} in Sechsecken mit Winkeln von 81°46' und 158°14' geschnitten, die mit den von Sadebeck an südafrikanischen Diamanten beobachteten Werten: ca. 80° und ca. 160°, ziemlich gut übereinstimmen, weshalb er auch diesem Symbol größeren Wert beilegte.

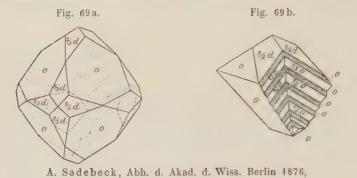
Ich kann mit obigen Betrachtungen nicht einverstanden sein, denn die Hexakisoktaëder, die ich und, insofern Sadebeck's Beschreibungen darauf hindeuten, auch Sadebeck beobachtete, zeigen niemals gerade Rhombendodekaëderkanten, sind daher keine Tetrakisdodekaëder, sondern nur dem Tetrakisdodekaëder ähnlich. Die ebenen Winkel der ditrigonalen Anwachslagen auf {111} variieren stetig, weshalb den Winkeln zwischen 80° und 88° kein größerer Wert beigelegt werden darf, als denen zwischen 80° und 120°. Dieser Wert sinkt selbst bis 60°, indem die Schalen trigonal umgrenzt werden.

Wie Sadebeck, beobachtete auch ich, daß die ditrigonalen Lagen den Oktaëderecken immer ihre spitzen Winkel zuwenden, weshalb das Symbol  $\{h\,k\,l\}$  der Anforderung  $h^2+2\,k\,l < l^2+2\,h\,k$  genügen muß. Übrigens darf ein Hexakisoktaëder beim Diamanten dem anderen nicht vorgezogen werden.

<sup>4)</sup> z. B. {17.12.5}; {31.24.7}; {49.40.9}.

#### Ikositetraëder.

An einem südafrikanischen Diamanten, dessen ideale Ausbildung Fig. 69 a darstellt, beobachtete Sadebeck eine treppenartige Bildung, Fig. 69 b, deren



eine Flächenart mit  $\{111\}$  einspiegelte, während die andere den Ikositetratetraëderflächen  $(h \, l \, \bar{l})$  und  $(l \, h \, \bar{l})$  (in Fig. 69a punktiert eingezeichnet) entsprach.

Taf. I, Fig. 42.

der:

Taf. I, Fig. 9.

Sadebeck maß:  $(lh\bar{l}) \wedge (111) = 140°30'$  und  $(lh\bar{l}) \wedge (11\bar{l}) = 125°$ , dem Ikositetraëder  $\{511\}$  mit den Winkeln 441°5' und 423°44'30'' entsprechend.

Derselbe Krystall zeigte auf der Fläche (111) schmale glänzende Absätze der Orientierung (211), wie Sadebeck aus dem scharf meßbaren Winkel 1610 mit genannter Oktaëderfläche entnahm.

Bisher wurden beide Ikositetraëder nicht weiter beim Diamanten erwähnt, und auch an diesem Krystall waren sie nur wenig entwickelt.

#### Tetrakishexaëder.

Sadebeck setzte voraus, daß jedes Tetrakishexaëder beim Diamanten vom Oktaëder in demselben Sechseck wie eines der erwähnten Tetrakisdodekaëder geschnitten wird, das heißt, es würden die Flächen  $(p \ q \ 0)$ ,  $(h \ k \ l)$  und (111) immer in einer Zone liegen. Für h = k + l (vergl. S. 587), wird dann p = k und q = k - l. Es würden folgende Körper zusammengehören:

Tetrakisdodekaëder:	Tetrakishexaë
{321}	{210}
{431}	{320}
{541}	{430}

Offenbar darf man {210}, {320}, (430) ... {11.10.0} usw. ebensowenig wie {321} ... als Krystallflächen für den Diamant auffassen.

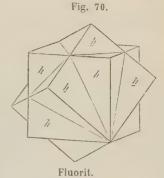
{210}. Nach Sadebeck wäre dem Symbol {210} größerer Wert beizumessen, weil Individuen der Ausbildung ({100}, {hk0}) in der Zwillingsstellung nach {111} (Fluoritgesetz) Einspiegelung der

entsprechenden Tetrakishexaëder beider Krystalle zeigten. Die Flächen der uns zur Verfügung stehenden, doch sehr schönen

Diamantzwillinge dieser Art waren für derartige Überlegungen zu unregelmäßig ausgebildet.

- {320} wurde von Sadebeck als Tetrakishexaëder in einer Zone mit den Flächen (111) und (511) an dem oben erwähnten Krystall, Fig. 70, festgestellt.
- (310) gehört nicht dieser Reihe an. Es

  wurde von G. Rose durch Reflexion
  einer ganzen gestreiften Fläche gemessen und genügt daher nur
  einer Tangentialebene und keiner Krystallfläche.



and it is a second to the seco

## Triakisoktaëder.

Die Form {224} wurde zum ersten Male von Miller¹) erwähnt. Sadebeck konnte dieses Symbol nicht näher bestätigen und erwähnt die Triakisoktaëder nur als Übergangsformen zum Rhombendodekaëder.

Nur folgende Formen können als wirklich an Diamantkrystallen vorkommend anerkannt werden:

Oktaëder {111}.

Kubus {100}, nur in Wachstumsvertiefungen.

Ikositetraëder (244) und (544), nur an einem Krystall beobachtet.

Die stark gewölbten und gestreiften hexakisoktaëder-, triakisoktaëder-, rhombendodekaëder- oder hexaëderähnlichen Formen, deren Symbole nicht näher festgestellt werden konnten, deuten nur auf ein Streben des Diamanten nach diesen Richtungen. Aus ihnen sind folgende nochmals hervorzuheben:

1) Hexakisoktaëder mit gewölbten Flächen, vielfach in Combination mit dem Oktaëder, Fig. 62.

Wie wir gezeigt haben, entsteht diese Form beim Superponieren ditrigonal umgrenzter Lagen, wenn diese sich beim Weiterwachsen (also die ältere) zu trigonalen umformen, unter der Voraussetzung, daß  $\frac{dh}{db}$  abnimmt (S. 584).

<sup>1)</sup> An elementary introduction to mineralogy, London 1852.

- 2) Das Rhombendodekaëder mit gebogenen Flächen, Fig. 60. Durch trigonal umgrenzte Lagen gebildet, wenn  $\frac{d\,h}{d\,\bar{b}}$  abnimmt (S. 583).
- 3) Rhombendodekaëder mit rinnenförmigen Flächen, Fig. 64 und 65.

Aus trigonalen Lagen gebildet, wenn  $\frac{dh}{db}$  erst wächst und dann abnimmt (S. 585).

In den Einkerbungen sogenannter Kerbkanter zeigt sich höchst selten das Oktaëder und niemals ein bestimmtes Triakisoktaëder, Ikositetraëder oder Hexakisoktaëder, denn die Flächen ihrer Wandungen sind immer gebogen. Unsere Figuren 61, 63, 66, 67 und 68 zeigen, wie die Kerbkanter von dem nach dem Oktaëder lagenförmigen Wachstum hervorgerufen werden. Wie aus Fig. 56 erhellt, sind die »Pakmatjes« (S. 571) diesen Formen verwandt.

Wie aus den Fig. 50, 53, 54, 56, 57, 58 hervorgeht, lassen sich auch Kerbkanter mit ebenen Wandungen in den Einkerbungen, unserer Auffassung sehr schön anpassen. Nur Fig. 50 wurde bisher beobachtet und entsteht nach S. 584, wenn trigonale Lagen sich superponieren, während  $\frac{dh}{db} = \operatorname{tg} \ 70^{\circ} 34' 44''$ .

# Zusammenfassung.

Alle Unregelmäßigkeiten der Diamantkrystalle, z.B. ihre gewölbte Oberfläche und eingekerbten Kanten, werden so von einem nach dem Oktaëder lagenartigen Wachstum erklärt. Diese Platten zeigen bisweilen auch randständige Oktaëderflächen, sind jedoch meistens durch ganz regellose Flächenstreifen umgrenzt.

Da man jetzt die Kerbkanter nicht länger als Zwillinge zu betrachten braucht, besteht die Fläche {100} nicht mehr als Zwillingsebene für den Diamant.

Kurz, der lagenförmige Bau erklärt alle morphologischen Eigenschaften der Diamantkrystalle ohne Zuhilfenahme der tetraëdrischen Hemiëdrie, und da die erste Hälfte meiner Untersuchungen jede Polarität der dreizähligen Axen verneint, ist der Diamant nicht mehr als hemiëdrisch zu betrachten.

Der Diamant muß der holoëdrischen Klasse des regulären Systems zugerechnet werden.

Haag (Holland), September 1912.

# XXXIII. Beobachtungen über die Mineralien der Kryolithgruppe.

Von

O. B. Böggild in Kopenhagen.

(Hierzu Taf. XIV und 6 Textfiguren.)

# Einleitung.

Bei Durchsicht des Materials an Mineralien der Kryolithgruppe, welches sich im Museum in Kopenhagen befindet, zeigten sich an diesem viele Eigentümlichkeiten, die noch nicht beschrieben sind, und die wohl verdienen, veröffentlicht zu werden. Ich benutze zugleich auch diese Gelegenheit, um überhaupt die Kenntnis dieser interessanten Stoffe da zu vervollständigen, wo frühere Beschreibungen etwas Wesentliches nicht erwähnt haben. Außer den früher bekannten Mineralien habe ich ferner drei neue beschrieben, die alle regulär sind, von welchen aber so wenig Material gefunden worden ist, daß sie nicht haben analysiert werden können; sie sind daher im folgenden mit den vorläufigen Namen: erstes, zweites und drittes reguläres Mineral, benannt worden.

Es ist größtenteils das reiche Material von Ivigtut, das der Gegenstand dieser Untersuchung gewesen ist. Von dem Colorado-Vorkommen besitzt das Museum leider so wenig Material, daß es nichts Neues zeigen kann. Dagegen hat das uralische Vorkommen, obgleich das Material von dort auch nicht sehr reichhaltig war, viel Interessantes gezeigt, indem ich dort zwei für diese Localität neue Mineralien, Thomsenolith und Kryolithionit, constatiert habe. Durch die große Liebenswürdigkeit von Dr. Flink habe ich auch das ganze diesbezügliche Material des Reichsmuseums in Stockholm zur Untersuchung bekommen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche.

Da die Mineralien der Kryolithgruppe in den meisten Beziehungen recht verschiedenartig sind und somit keine natürliche Familie bilden, werde ich im folgenden jedes für sich behandeln und nur in einem letzten Abschnitt Vergleiche zwischen einzelnen der wichtigsten Eigenschaften dieser Substanzen ziehen. Zur Kryolithgruppe gehören wohl zunächst alle Doppelfluoride, die als Metalle allein oder hauptsächtich Aluminium, Natrium und Calcium enthalten; mehr entfernt stehen Mineralien wie Flußspat und Fluellit. Alle diese Verbindungen sind durchgehends durch ihr recht hohes specifisches Gewicht und namentlich durch ihre schwache Lichtbrechung gekennzeichnet, und ich habe bei meinen Untersuchungen großes Gewicht darauf gelegt, diese beiden Eigenschaften so genau wie möglich zu ermitteln, da man dadurch einen recht guten Eindruck von der Rolle, die die verschiedenen Elemente in diesen Verbindungen spielen, erhalten kann.

# Kryolith.

Die Krystallform und Structur dieses Minerals habe ich kürzlich ausführlich beschrieben<sup>1</sup>) und kann mich im wesentlichen auf diese Abhandlung beziehen. Im folgenden werde ich einerseits die neugebildeten Krystalle und andererseits den uralischen Kryolith behandeln.

1) Neugebildete Kryolithkrystalle. Diese sind schon von Johnstrup<sup>2</sup>) erwähnt, der beschreibt, wie der eisenreiche Kesselstein, der in der Zeit, als man Kryolithwasser zur Dampfkesselspeisung brauchte, überall auf der Oberstäche mit kleinen, weißen, würfelförmigen Krystallen besetzt war, die von Johnstrup zuerst für Flußspat gehalten wurden, bis er sie analysierte und fand, daß sie Kryolith waren. Hierzu kann ich noch die folgenden Beobachtungen fügen: Die Kryolithkrystalle kommen nie allein, sondern mit zwei anderen Substanzen zusammen vor, nämlich mit Chiolith und den rhombendodekaëdrischen Krystallen, die später als »drittes reguläres Mineral« beschrieben werden sollen. Die Kryolithkrystalle sind bedeutend größer als die beiden anderen, aber nicht so zahlreich; sie sind alle beinahe gleichzeitig gebildet. Die Größe variiert von einem Bruchteil eines Millimeters bis zu beinahe 1 cm. Die Form ist die für das Mineral gewöhnliche, nämlich wie ein Würfel mit kleinen Oktaëderslächen; doch läßt sich nicht aus dem Äußeren der Krystalle bestimmen, welche monoklinen Formen sich in dieser Combination finden, da die Flächen außerordentlich schlecht ausgebildet sind. Jede Fläche ist in unregelmäßiger Weise stark facettiert und gibt am Goniometer eine solche Menge von Reflexen, daß man durch Messungen den Krystall überhaupt nicht orientieren kann.

In Dünnschliffen zeigen die Krystalle sich etwas verschiedenartig; die meisten sind so gebaut, wie es Taf. XIV, Fig. 4, zeigt; sie sind aus so kleinen Elementen zusammengesetzt, daß man diese nicht durch optische Bestimmung orientieren kann. Ob die in der Figur sichtbaren Partikelchen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 50, 349.

<sup>2) 42.</sup> Skandin. Naturforskaremötets Förhandl., Stockholm 1880, 249.

wirklich gesonderte Individuen in gegenseitiger Zwillingsstellung sind, oder ob sie nur eine gewisse Unregelmäßigkeit im inneren Bau der Krystalle zeigen, läßt sich nicht in jedem einzelnen Falle mit Sicherheit entscheiden. Wie man aus der Figur ersehen kann, sind die äußeren Partien der Krystalle anders als die inneren gebaut, indem sie wie aus einer faserigen Schicht bestehen, mit den Fasern senkrecht zur Obersläche des Krystalls gestellt; doch liegen die Fasern nicht ganz regelmäßig und zeigen undulierende Auslöschung.

Andere Krystalle sind viel regelmäßiger; Taf. XIV, Fig. 2, zeigt einen Schliff eines solchen, der nach (001) getroffen ist; er zeigt anscheinend nur zwei Individuen, deren jedes in Wirklichkeit jedoch, wie das convergente Licht zeigt, aus zweien besteht, sodaß man im ganzen vier Stellungen erhält. die wie die Individuen 1-4 in der Fig. 30 meiner früheren Kryolithabhandlung 1) orientiert sind. Jedes Individuum löscht völlig gleichmäßig aus, und es ist hier keine Spur von Unregelmäßigkeit im Krystallbau bemerkbar. Wie man sieht, sind die Zwillingsgrenzen bei weitem nicht so regelmäßig wie diejenigen, die im körnigen Kryolith oder in den natürlichen Krystallen auftreten; man erhält beinahe überall den Eindruck, daß sie vollkommen primär sind, was wohl damit in Verbindung stehen kann, daß die Krystalle bei niedrigeren Temperaturen als die natürlichen gebildet sind. Wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, kann man nicht mit Sicherheit ein Zwillingsgesetz bestimmen, wenn man nicht die Lage der Zwillingsgrenze berücksichtigt; es lassen sich also die Zwillingsbildungen nur für diejenigen Lamellen sicher bestimmen, die gerade verlaufen. zeigt sich nun bei einer näheren Untersuchung, daß man es überall mit dem Gesetz [110] zu tun hat, welches auch in den gewöhnlichen Krystallen die größte Rolle spielt. In den hier behandelten ist es überhaupt das einzige Gesetz, das ich mit Sicherheit habe nachweisen können.

2) Der Kryolith aus dem Ural. In dem uralischen Chiolithmaterial, das sich in Kopenhagen und Stockholm findet, tritt auch Kryolith in mehreren verschiedenen Formen auf. Das Mineral ist von dieser Localität früher bekannt, indem es von v. Kokscharow²) beschrieben wurde, der jedoch nicht mehr als die gewöhnlichsten Verhältnisse betreffend Vorkommen und Aussehen erwähnt und eine Gewichtsbestimmung und Analyse gibt, die mit dem grönländischen Kryolithe ganz übereinstimmen.

Von dem Material, das ich zur Verfügung gehabt habe, knüpft sich das größte Interesse an ein Stück, das ich im folgenden genauer beschreiben werde. Beinahe das ganze Stück besteht aus einem (polysynthetischen) Kryolithindividuum und einem Kryolithionitindividuum, die in sehr compli-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 50, 396.

<sup>2)</sup> Mat. zur Min. Rußlands 1862, 4, 386.

Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. LI.

cierter Weise durcheinander gewachsen sind; eine Partie des Stückes ist in Fig. 1 in etwas vergrößertem Maßstabe skizziert. Der nicht schraffierte Hauptteil besteht ausschließlich aus schneeweißem Kryolith, der gleichsam eine dichte

Fig. 1.



Verwachsung von compactem, dunklem Kryolith (senkrecht schraffiert) und Kryolithionit (horizontal schraffiert) mit porösem, hellem Kryolith (weiβ), Ural.

Zusammenhäufung von ganz kleinen Krystallen bildet; jeder Krystall ist gewöhnlich nicht mehr als 1 mm im Durchschnitt, weshalb auch alle Hauptflächen auf einmal spiegeln, obgleich sie im Goniometer mehrere naheliegende Reflexe geben. Diese ganze Kryolithmasse ist mehr oder weniger von Kryolithionit durchwachsen, der, wie aus den Spaltflächen ersichtlich ist, überall in krystallographischer Verbindung mit der Hauptmasse dieses Minerals zu sein scheint; es ist jedoch recht schwierig, im einzelnen die Gegenwart des Kryolithionits zu erkennen, da die beiden Mineralien einander sehr ähnlich sind; in Dünnschliffen ist es vielleicht noch schwieriger, da der völlig einfach brechende Kryolithionit mit dem ganz schwach doppeltbrechenden Kryolith eine sehr große Ähnlichkeit hat. Es

scheint, als ob diejenigen Partien des Kryoliths, die von der Hauptmasse des Kryolithionits entfernter liegen, ganz von diesem Mineral frei sind. Ferner finden sich in einzelnen Partien dieser Kryolithmasse mehrere Chiolithkrystalle, die nicht in gegenseitigem krystallographischem Zusammenhang stehen.

Die hier beschriebene poröse Kryolithmasse ist an mehreren Stellen von unregelmäßigen, gangähnlichen Massen von compactem Kryolith und Kryolithionit durchsetzt, die hier voneinander scharf getrennt sind. Der Kryolith, der in Fig. 4 senkrecht schraffiert ist, ist von dunkelgrauer Farbe und ähnelt vollkommen dem wohlbekannten dunklen Kryolith von Ivigtut; er scheint von Kryolithionit vollkommen frei zu sein. Dieses Mineral, das in der Figur horizontal schraffiert ist, ist auch an vielen Stellen ganz rein, an anderen von Kryolith mit feiner, schriftgranitischer Structur durchwachsen. Die Eigenschaften des Kryolithionits sollen später beschrieben werden.

Die Kryolithkrystalle, die in der porösen Kryolithmasse sitzen, sind meistens außerordentlich klein (ca. 0,4 mm im Durchmesser) und deswegen für goniometrische Untersuchung nicht geeignet; einige sind jedoch etwas größer (bis 4 mm). Sie sind alle ganz durchsichtig und mit wohlausgebildeten

Flächen versehen. Meistens finden sich nur die auch anderswo gewöhnlichsten Flächen, nämlich  $m\{110\}$  und  $c\{001\}$  mit untergeordneten  $v\{101\}$ ,  $k\{\overline{1}01\}$  und  $r\{011\}$ , also im ganzen eine Würfelform mit kleinen Oktaëderflächen.

Der oben erwähnte dunkle Kryolith zeigt in Dünnschliffen eine Structur, die in keiner Richtung von derjenigen des gewöhnlichen grönländischen, körnigen Kryoliths verschieden ist, und es lassen sich dieselben Zwillingsgesetze nachweisen, die ich in der vorigen Abhandlung beschrieben habe.

Das uralische Material aus dem Museum in Stockholm ist in der Hauptsache wie das oben beschriebene Stück gebaut, obgleich sich im einzelnen kleine Unterschiede finden; das größte Stück, das bis 45 cm Durchmesser hat, und das schon von Nordenskiöld¹) erwähnt ist, enthält dieselben drei Bestandteile, die in Fig. 4 abgebildet sind; von Chiolith wird außerordentlich wenig gefunden. Die anderen Stücke enthalten nicht den dunklen Kryolith; die Mischung von porösem Kryolith und Kryolithionit ist aber mit Chiolithkrystallen dicht besetzt, die wie gewöhnlich ohne gegenseitigen krystallographischen Zusammenhang sind. Das von Nordenskiöld erwähnte weiße, kaolinähnliche Mineral, das auf dem großen Stücke gefunden wird, und das er für Gearksutit hält, muß, wie später gezeigt werden soll, zweifellos auch zu diesem Mineral gerechnet werden.

Auch das Material, das sich in den Museen von Heidelberg und München befindet, und das ich Gelegenheit gehabt habe anzusehen, ist wesentlich in derselben Weise gebaut; namentlich die letztere Sammlung besitzt recht schöne Stücke, die die Verwachsung von Kryolith und Kryolithionit zeigen. Es scheint also der recht merkwürdige Fall zu sein, daß beinahe alles Material, das in den Sammlungen als Chiolith vom Ural etikettiert liegt, hauptsächlich aus den beiden genannten Mineralien besteht, während der Chiolith selbst eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt.

Wesentlich anders als der bis jetzt beschriebene Kryolith verhält sich ein solcher, der an einem anderen Handstück im Museum zu Kopenhagen gefunden wurde. Er bildet auch hier ein polysynthetisches Individuum, das in der gewöhnlichen losen Masse von Chiolithkrystallen eingewachsen sitzt; doch grenzt es an der einen Seite auch an einen größeren Quarzkrystall und ein mit diesem verwachsenes Thomsenolithindividuum, das später näher beschrieben werden soll. Der Kryolith, dessen größter Durchmesser beinahe 4 cm ist, ist in der Mitte compact, mit nur wenigen eingewachsenen Chiolithkrystallen, nach außen wird er stark porös und ist mit größeren Massen von Chiolith gemischt. Der Chiolith findet sich hier, wie gewöhnlich, in isolierten Krystallen, die nicht miteinander in Verbindung stehen. An solchen Stellen, wo der Kryolith an Hohlräume grenzt, ist die Oberfläche

<sup>4)</sup> Geol. Fören. Förh. Stockholm 1886, 8, 175.

recht unregelmäßig ohne ausgebildete Krystallflächen, und es sieht am ehesten so aus, als ob der Kryolith eine Corrosion erlitten hätte; da der angrenzende Chiolith jedoch mit sehr vollkommenen Flächen auftritt, muß man annehmen, daß dies Mineral gebildet worden ist, nachdem der Kryolith corrodiert war.

Der hier beschriebene Kryolith ist von weißlicher oder schwach rötlicher Farbe und besitzt eine ungewöhnlich vollkommene, scheinbare Spaltbarkeit in einer Richtung, in Verbindung mit starkem Perlmutterglanz. In Dünnschliffen zeigt es sich, daß der Kryolith in einer sehr eigentümlichen Art aufgebaut ist, indem er nur ein einziges Lamellensystem enthält, wie es aus Fig. 3, Taf. XIV, ersehen werden kann; die Structur sieht wie gewöhnliche Plagioklasstreifung aus. Das Merkwürdigste ist indessen, daß die einzige vorhandene Zwillingsbildung diejenige nach {110} ist, die sonst beim Kryolith nicht bekannt ist. Sie wird wohl von Krenner und anderen als gewöhnlich beschrieben; wie ich aber in meiner vorigen Abhandlung gezeigt habe, scheint es nicht, daß sie sich im grönländischen Kryolith findet. Infolgedessen war mir viel daran gelegen, sie in diesem Falle zu constatieren, und ich habe Schliffe in vielen Richtungen verfertigt, die alle dasselbe zeigen. Derjenige, der hier abgebildet ist, ist mit einer Fläche von {110} parallel, und eine Untersuchung in convergentem Lichte zeigt, daß die beiden Individuen zueinander vollkommen symmetrisch sind. Dasselbe ist auch sehr deutlich zu sehen in Schliffen, die beinahe parallel mit der Richtung der Lamellen sind; hier treten diese als breite Bänder mit sehr unscharfen Grenzen auf, und es zeigt sich jetzt, daß, je näher der Schliff mit der Lamellenrichtung zusammenfällt, desto näher die beiden Individuen auf einmal auslöschen, was ja nur stattfinden kann, wenn man es mit einem Symmetriezwilling zu tun hat. Daß die scheinbare Spaltbarkeit ausschließlich von der Zwillingsbildung herrührt, wird leicht an den Schliffen erkannt, wo keine Spur von Rissen sichtbar ist, mit Ausnahme von denjenigen Linien, in welchen die Individuen aneinander grenzen. Daß diese Zwillingsbildung secundär ist, scheint aus deren außerordentlicher Regelmäßigkeit hervorzugehen; warum sie gerade in diesem Falle und niemals sonst entstanden ist, konnte nicht festgestellt werden.

### Chiolith.

Während der uralische Chiolith nichts wesentlich Neues darbietet, außer dem gemeinsamen Vorkommen mit Kryolith, Kryolithionit und Thomsenolith, die jeder an seiner Stelle behandelt werden, ist in neuerer Zeit aus Grönland ein ganz prachtvolles Material dieses Minerals gekommen, das hier beschrieben werden soll, zusammen mit den in den Dampfkesseln abgesetzten Krystallen.

1) Der natürliche Chiolith. Als Prof. Ussing im Jahre 1908 in Ivigtut war, erhielt er von Director Engelhardt einige große Stücke eines Minerals, das zuerst als neu angenommen wurde; die nähere Untersuchung hat jedoch ergeben, daß es Chiolith ist. Der Unterschied gegenüber früher bekanntem Chiolith liegt wesentlich darin, daß die Individuen viel größer sind, indem sie nämlich eine Größe von bis 16 cm im Durchmesser erreichen. Krystallbegrenzung wurde nicht gefunden. Der Chiolith grenzt nach außen gegen Kryolith und die Grenze ist recht eigentümlich, wie es an Taf. XIV, Fig. 4, gesehen werden kann. Hier ist das Helle, stark Doppeltbrechende Chiolith, während das Dunklere mit den Zwillingslamellen Kryolith ist. Die Hauptmasse des Chioliths findet sich unten links als eine zusammenhängende Fläche; außerhalb dieser liegen aber einige kleine, isolierte Partien, die gleichzeitig mit der Hauptmasse auslöschen und also demselben Individuum angehören müssen. Ob die getrennten Partien außerhalb der Schliffebene zusammenhängen können, oder ob sie ganz isoliert sind, ist nicht ganz leicht zu sehen; die Structur deutet jedenfalls doch darauf, daß der Chiolith eine starke Resorption erlitten hat; der Kryolith ist gewachsen auf Kosten des erstgebildeten Chioliths. Warum der Proceß solcherweise verlaufen ist, läßt sich nicht leicht erklären: es muß jedenfalls dadurch Fluoraluminium frei geworden sein. Eigentümlich ist, daß der großkörnige Chiolith von fremden Einmischungen ganz frei ist. Die verschiedenen Erze, wie Eisenspat, Schwefelkies, Zinkblende u. a., die in so großer Menge im Kryolith auftreten, kommen im Chiolith nicht vor, obgleich sie ganz dicht an der Grenze dieses Minerals gefunden werden können. Es ist gleichfalls recht auffallend, daß dieser Chiolith nicht von Flußspat begleitet ist, wie es mit dem gewöhnlichen feinkörnigen Chiolith (dem Arksutit) der Fall ist.

Der Chiolith besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{001\}$ , welche Fläche mit schönem Perlmutterglanz versehen ist, eine schwächere, aber doch recht deutliche, nach  $\{444\}$ . Die Spaltflächen sind nur schlecht für Winkelmessungen geeignet, da sie stets, namentlich diejenigen nach  $\{004\}$ , stark gekrümmt sind. An den besten Stücken, die ich finden konnte, habe ich Werte  $\varrho$  für  $\{440\}$  von  $55^{\circ}7'$  bis  $56^{\circ}36'$  variierend gefunden, welcher Wert für die uralischen Krystalle zu  $55^{\circ}50'$  angegeben wird; die Übereinstimmung ist jedoch genügend gut, um für die Bestimmung des Minerals gebraucht zu werden. Das Spaltungsschema, das übrigens genau mit dem von Krenner¹) angegebenen übereinstimmt, bietet eine theoretische Schwierigkeit dar; wenn im tetragonalen System nach einer Pyramide Spaltbarkeit stattfindet, muß man nämlich annehmen, daß die Substanz den sogenannten »mode octaédral« angehört; werden die Netzareale für die beiden Flächen ausgerechnet, erhält man  $s^2\{004\} = 4,8428$  und  $s^2\{404\}$  (welche Fläche  $\{444\}$  des Chiolithes entspricht) = 4,4607. Man sollte also

<sup>1)</sup> Mat. u. naturw. Ber. aus Ungarn 1883, 1, 22. Ref. diese Zeitschr. 10, 522.

die größte Spaltbarkeit für die Pyramidenflächen erwarten, was den Beobachtungen entschieden widerspricht. Noch unklarer wird das Verhältnis, wenn man die von anderen Autoren angegebene Spaltbarkeit berücksichtigt. Auerbach und Hermann1) geben nur pyramidale Spaltbarkeit an; hierzu muß jedoch bemerkt werden, daß es sehr schwierig ist, an diesen kleinen Krystallen Spaltslächen zu erzeugen; ich habe indessen durch Untersuchung von Bruchflächen auf dem Goniometer auch die basische Spaltbarkeit constatieren können, die zudem genau so gute Reflexe wie die pyramidale gibt. Nordenskiöld2), der merkwürdigerweise die Untersuchungen Krenner's gar nicht zu kennen scheint, gibt drei aufeinander senkrechte Spaltrichtungen an, von welchen die eine (die basische) deutlicher als die andere ist. Diese prismatischen Spaltrichtungen können möglicherweise nur scheinbar sein, durch eine dichte Combination von den pyramidalen hervorgebracht, möglicherweise können sie auch von irgend einem Absonderungsphänomen herrühren. Ich habe auch im großkörnigen Chiolith einzelne Partien gefunden, die eine sehr kräftige prismatische Absonderung zeigen; auf dem Goniometer gibt diese jedoch Reflexe, die meistens beinahe 100 von dem Ort der Prismenflächen abweichen. A priori ist eine prismatische Spaltbarkeit auch außerordentlich unwahrscheinlich, indem  $s^{2}\{100\}$  (= {110} des Chioliths) 4,0000 ist; als dritte wahrscheinlichste Spaltrichtung sollte man vielmehr das Prisma zweiter Stellung (100) erwarten, dessen Netzareal = 2,0000 ist; von einem solchen ist jedoch niemals die geringste Spur gefunden worden.

Wie der Chiolith makroskopisch von Beimischung fremder Mineralien ganz frei ist, zeigt er sich auch unter dem Mikroskop ganz rein und ohne Einschlüsse. Er ist, selbst in centimeterdicken Schichten, klar und durchsichtig, wenn er nicht von dünnen Rissen nach den Spaltrichtungen durchsetzt ist. Das spec. Gewicht ist für die reinste Substanz zu 3,005 bestimmt, was ganz gut mit dem Wert, der von Nordenskiöld für den feinkörnigen Chiolith gefunden ist, nämlich 2,994, übereinstimmt. Dagegen weichen diese Bestimmungen sehr stark von denjenigen ab, die für den uralischen Chiolith angegeben sind; die betreffenden Werte sind von v. Kokscharow gesammelt und variieren von 2,621 bis 2,900. Ich habe jedoch auch selbst eine Bestimmung des specifischen Gewichts von ganz reinen, isolierten Krystallen aus dem Ural vorgenommen und den Wert 2,995 gefunden, sodaß in dieser Beziehung also vollständige Übereinstimmung zwischen beiden Vorkommnissen vorhanden ist.

Da die natürlichen Spaltflächen, wie gesagt, sehr wenig eben sind, habe ich die Lichtbrechung im Totalreflectometer mittelst einer künstlich

<sup>1)</sup> Verh. d. russ. k. miner. Ges. St. Petersburg 1851, 6.

<sup>2)</sup> Geol. Fören. Förh. Stockholm 1886, 8, 474.

angeschliffenen und polierten Fläche bestimmt und dabei die folgenden Werte gefunden:

 $\omega = 1,3486$   $\varepsilon = 1,3424$ .

2) Neugebildete Chiolithkrystalle. Wie früher erwähnt, finden sich zusammen mit dem Kryolith, der in den Dampfkesseln abgesetzt ist, zugleich eine Masse von Chiolithkrystallen. Die Größe ist bis 0,3 mm; die Farbe ist bräunlich wegen der Beimischung von Eisenverbindungen. Unter dem Mikroskop sind die Krystalle recht durchsichtig, enthalten jedoch etwas rostähnliche Substanz. Die gewöhnlichsten Flächen sind {001} und {111}; die Basis ist stets, wie an den uralischen Krystallen, stark gebogen und gibt keinen ordentlichen Reflex; die Pyramidenflächen sind besser ausgebildet. bei weitem aber doch nicht eben, und horizontal gestreift durch Combination mit anderen Pyramiden, deren Symbole sich nicht mit Sicherheit bestimmen lassen; bisweilen scheint es, daß die Grundpyramide ganz durch diese ersetzt ist. Für o{111} sind Werte von o variierend von 54030' bis 55055' (theor.: 55°50') gefunden; die angrenzenden Pyramiden gehören vielleicht den Formen {334}, für welche o 47051' sein soll, während Werte, die von 46°48' bis 47°42' variieren, gefunden sind, und {554} an, dessen ρ-Wert 61°30' sein soll, während Werte von 61°31' bis 63°45' gefunden sind. Es muß noch erwähnt werden, daß das Prisma (110) bisweilen mit ganz schmalen Flächen ausgebildet vorkommt. Zwillingsbildungen sind am grönländischen Chiolithe, wie es scheint, ziemlich selten.

### Kryolithionit.

Zu der Beschreibung des grönländischen Kryolithionits, die von Ussing¹) so gründlich gemacht worden ist, habe ich nichts wesentlich Neues zuzufügen. Das Material, das seit der Zeit gekommen ist, zeigt jedoch ein ungewöhnliches Verhalten, das wert zu erwähnen ist. Es sind nämlich mehrere Krystalle von Kryolithionit gefunden worden, die im schwarzen Kryolith sitzen, und diese verhalten sich in allen Beziehungen wie die früher gekannten Krystalle; das merkwürdige ist, daß sie absolut nicht dunkel gefärbt sind, wodurch sie gegenüber dem schwarzen Hintergrund außerordentlich stark hervortreten, während der Kryolithionit sonst recht schwer von dem Kryolith zu unterscheiden ist.

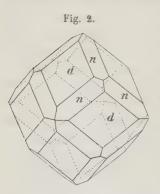
Der uralische Kryolithionit, dessen Art des Vorkommens im vorhergehenden näher besprochen ist, scheint nach dem dort Gesagten eine große Rolle für den Aufbau dieser Lagerstätte spielen zu müssen; hier ist sein Auftreten auch besser motiviert als in Ivigtut, wo keine anderen Lithionminerale sich finden, während der uralische Kryolithionit von recht großen

<sup>1)</sup> Oversigt k. d. Videnskabs Selskabs Forhandlinger 1904, Nr. 1.

Mengen eines lithionreichen Glimmers begleitet ist. Die Individuen des uralischen Kryolithionits müssen sehr groß sein, da niemals an einem Stück mehr als ein Individuum gefunden wird; im großen Stück von Stockholm ist dessen größter Diameter 45 cm, er ist aber hier wie sonst im höchsten Grade skelettartig ausgebildet, indem er auf der Oberseite des Stückes nur als zerstreute, unregelmäßig begrenzte Partien hervortritt. Da der umgebende Kryolith auch als ein einfaches, polysynthetisches Individuum auftritt, könnte man erwarten, daß die beiden Mineralien in einer gegenseitig parallelen Lage verwachsen sein sollten, da sie bezüglich der Krystallform recht nahe verwandt sind und der Kryolith bei höherer Temperatur auch regulär wird. Dies ist jedoch nicht der Fall; wird ein Stück der verwachsenen Mineralien auf dem Goniometer in orientierter Lage aufgestellt, so erhält das andere Mineral ganz unregelmäßige Positionswerte.

Im Habitus weicht der uralische Kryolithionit vom grönländischen stark ab; während dieser farblos, klar und durchsichtig ist, ist jener graulichweiß und nur in geringem Grade durchsichtig, was davon herrührt, daß er, wie man im Mikroskop sieht, eine Menge von ganz kleinen, langgestreckten Gaseinschlüssen enthält. Die Spaltbarkeit ist für das uralische Mineral viel deutlicher als für das grönländische. Daß die beiden Mineralien identisch sind, habe ich durch folgende Bestimmung nachgewiesen; die Lithiumreaction ist genau so stark wie im grönländischen Mineral; das spec. Gewicht wurde für die reinsten Bruchstücke zu 2,774 bestimmt (für das grönländische Mineral ist es 2,777—2,778); die Lichtbrechung ist auf dem Totalreflectometer zu 4,3393 für gelbes Licht bestimmt (für das grönländische Mineral 4,3395).

An einzelnen Stellen sind in der porösen Kryolithmasse Krystalle von Kryolithionit gefunden worden. Sie sind sehr klein, höchstens ½ mm im



Kryolithionit. Ural.

Durchmesser, aber wohl ausgebildet und von dem Rhombendodekaëder d {110} und dem Ikositetraëder n {211}, wie Fig. 2 zeigt, begrenzt. Die Flächen geben auf dem Goniometer recht scharfe Reflexe. Diese Krystallform ist in guter Übereinstimmung mit dem, was man nach der ausgeprägten rhombendodekaëdrischen Spaltbarkeit des Minerals erwarten konnte; eigentümlich ist es, daß diejenigen Krystalle, die aus wässeriger Lösung künstlich hervorgebracht werden, ausschließlich von Würfelflächen begrenzt sind, wie Ussing nachgewiesen hat.

### Thomsenolith und Pachnolith.

Über diese Mineralien habe ich zu der Beschreibung, die von Krenner u. a. gegeben ist, nichts Wesentliches hinzuzufügen. Sie sind beide in Krystallform und in den meisten anderen Beziehungen sehr wenig variierend, trotzdem der Thomsenolith unter etwas verschiedenen äußeren Verhältnissen auftritt. Die von Krenner gegebene Regel, daß der Thomsenolith stets früher als der Pachnolith gebildet ist, habe ich auch für alle gewöhnlichen Vorkommnisse von diesen Mineralien als gültig gefunden; außerdem habe ich aber zwei verschiedene Typen von regelmäßigen Verwachsungen dieser beiden Mineralien gefunden, in welchen der Thomsenolith entschieden der jüngere dieser beiden Bestandteile ist. Diese eigentümlichen Bildungen sollen im folgenden näher beschrieben werden. Hier seien nur noch einige Bestimmungen angeführt, die ich über das specifische Gewicht und die Lichtbrechungsverhältnisse vorgenommen habe.

Das spec. Gewicht ist von Groth 1) zu 2,979 bestimmt; für den Pachnolith liegen nur ältere Bestimmungen vor, die zudem teilweise aus der Zeit herrühren, als man noch nicht die beiden Mineralien sicher unterscheiden konnte; die Werte variieren von 2,92 bis 3,00. Durch Bestimmung in Thoulet'scher Lösung mit dem vollkommensten Material, das das zu beschaffen möglich war, habe ich gefunden für:

Thomsenolith 2,982 Pachnolith 2,976.

Also sind die beiden Mineralien in dieser Beziehung miteinander sehr übereinstimmend, und es ist nur durch Verwendung von Krystallen, die keine Spur von Luft enthielten, möglich gewesen, den Unterschied zu constatieren. Das spec. Gewicht des Pachnoliths ist beinahe vollkommen mit demjenigen des Kryoliths identisch, das nach einer Bestimmung Ussing's 2), die sicher als die beste aller vorliegenden angesehen werden muß, 2,977 ist.

Die Lichtbrechung des Thomsenoliths ist auf dem Totalreflectometer an einer natürlichen Spaltsläche bestimmt worden; diese sind wohl meistens sehr wenig eben; durch längeres Nachsuchen gelang es jedoch eine zu finden, die das Licht vollkommen spiegelte. Die folgenden Werte sind gemessen worden:

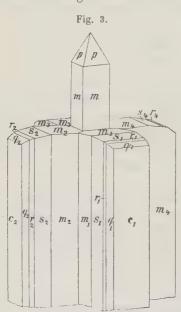
 $\alpha = 4,4072$   $\beta = 4,4136$   $\gamma = 4,4150$  2V = 49056' 2E = 73.46

<sup>1)</sup> Chem. Kryst. 1906, 1, 461.

<sup>2)</sup> l. c. S. 5.

welcher Wert von Krenner zu 69036' bestimmt worden ist. Am Pachnolith habe ich nicht eine genügend große und blanke Fläche finden können; die constante Zwillingsbildung trägt auch in hohem Grade dazu bei, um die Bestimmung der Lichtbrechung unmöglich zu machen. Ich kann hier nur constatieren, daß es durch Verwendung von Thoulet'scher Lösung nicht möglich gewesen ist, irgend einen Unterschied zwischen den Brechungsindices beider Mineralien zu entdecken. Auch die Doppelbrechung scheint an heiden Mineralien sehr nahe dieselbe zu sein.

Verwachsung von Thomsenolith und Pachnolith, erster Typus. Dieser Typus, der dadurch charakterisiert ist, daß die Thomsenolithkrystalle mit ihrer Basis mit dem Pachnolith verwachsen sind, kommt an denselben Stücken wie die gewöhnlichen Thomsenolithkrystalle vor, und zwar derart, daß die Wände des Hohlraumes auf einem Bereich von wenigen Centimetern im Durchmesser ausschließlich mit den Verwachsungskrystallen bedeckt sind, während sie außerhalb dieses Areals mit Thomsenolith bekleidet sind, der wie gewöhnlich von kleineren Mengen von Pachnolith oder Ralstonit begleitet sein kann. Diese schönen, kreuzförmigen Complexe sind in Fig. 3 abgebildet; sie sind in der Natur oft recht regelmäßig ausgebildet; doch kann in einigen Fällen der Thomsenolithüberzug weniger dicht und auf



Verwachsung von Thomsenolith und Pachnolith. Erster Typus. Ivigtut.

einzelne, isolierte, spitze Krystalle beschränkt sein. Die Länge der Complexe kann 12 mm erreichen, die Breite 7 mm; gewöhnlich sind sie jedoch kleiner. Bisweilen ist der Pachnolith, wie oben gesagt, gegenüber dem Thomsenolith sehr dominierend, bisweilen ist das umgekehrte der Fall, sodaß der Pachnolith außen gar nicht sichtbar ist. Ob er jemals im Inneren ganz fehlen kann, ist jedoch recht zweifelhaft, da es, nach dem, was man sehen kann, der Prismenwinkel des Pachnoliths ist, der die Lage der Thomsenolithkrystalle bestimmt. Durch Messung habe ich gefunden, daß die Basisflächen des Thomsenoliths in den verschiedenen Flügeln beinahe in derselben Zone liegen. und daß der Winkel zwischen ihnen recht genau dem Prismenwinkel des Pachnoliths (98° 40') entspricht, wenn auch Abweichungen bis zu wenigen Graden nach-

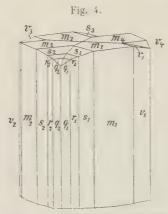
gewiesen werden können. Diese Lage der Thomsenolithkrystalle macht es sehr unwahrscheinlich, dass eine Zwillingsbildung vorliegen kann, da diejenigen Pyramiden, die in diesem Falle Zwillingsflächen sein sollten, ein sehr compliciertes Symbol erhalten müßten. Außerdem würde danach auch das Vorkommen eines Pachnolithkrystalles in der Mitte eines Zwillingscomplexes ganz unmotiviert sein.

Der Pachnolith ist von den gewöhnlichen Flächen,  $m\{110\}$  und  $p\{114\}$ , begrenzt; es sind stets Zwillinge nach {400}, was jedoch in der Figur nicht sichtbar ist. Der Thomsenolith ist von  $e\{001\}$ ,  $q\{\overline{1}11\}$ ,  $r\{\overline{2}21\}$ ,  $s\{\overline{3}31\}$ und m{110} begrenzt; doch sind die Pyramiden- und Prismenflächen meistens sehr schwierig zu bestimmen, da sie, wie gewöhnlich an diesem Mineral, eine stark gestreifte Obersläche bilden, die im Goniometer eine zusammenhängende Reihe von Reflexen liefern. Charakteristisch ist es, daß die senkrechten Flächen von q, r und s stets so orientiert sind, wie in der Figur gezeigt ist, nämlich gegen die Richtung hin, wo die spitzen Kanten des Pachnoliths sich finden, und dies wird auch durch die Schliffe bestätigt. Die horizontalen Flächen der genannten Pyramiden sind nach oben orientiert; das entgegengesetzte kann aber auch stattfinden, und es kann zudem eintreten, daß der Thomsenolith in dieser Beziehung in einem einzelnen Flügel sehr verschieden orientiert ist; gleichzeitig sind auch die zwei Teile so gegeneinander verschoben, daß man sehen kann, daß keine Zwillingsbildung vorliegt.

Ein Schliff des Complexes ist in Fig. 3, Taf. XIV gezeigt. Da der Thomsenolith und der Pachnolith beinahe gleichzeitig auslöschen und dieselbe Lichtbrechung besitzen, ist es nicht leicht einen gegenüber dem anderen hervortreten zu lassen; doch ist die Grenze überall sichtbar; der Pachnolith hat einen beinahe rectangulären, im einzelnen jedoch recht unregelmäßigen Umriß. Die Orientierung der Thomsenolithindividuen kann mittelst der Spaltrisse gesehen werden; wie man sieht, sind diese Individuen auch recht unregelmäßig gegeneinander begrenzt.

Verwachsung von Thomsenolith und Pachnolith. Zweiter Typus. Dieser, der dadurch charakterisiert ist, daß die Thomsenolithkrystalle mittelst einer Prismenfläche mit dem Pachnolith verwachsen sind, ist in beinahe allen Beziehungen scharf vom vorhergehenden getrennt, und es finden sich keine Übergänge zwischen ihnen. Die Krystalle werden am östlichen Ende des Kryolithbruches in Verbindung mit der Hauptmasse des Thomsenoliths gefunden, sie treten aber in einer äußeren Partie derselben auf und nicht wie der vorhergehende Typus stellenweise zwischen den gewöhnlichen Thomsenolithkrystallen. Sie sind stets mehr oder weniger mit einer dicken, braunen Schicht bedeckt, die hauptsächlich aus Brauneisenerz besteht; und in einigen Fällen findet sich zunächst neben den Krystallen eine dünnere Schicht einer schwarzen, glänzenden Substanz, die vielleicht dichtes Brauneisenerz ist. Nur in einem Falle wurden die

Complexe dieses Typus frei zwischen den Thomsenolithkrystallen sitzend gefunden, und hier waren sie auch von den gewöhnlichen recht verschieden, indem sie von einzelnen, großen Pachnolithkrystallen gebildet wurden,



Verwachsung von Thomsenolith und Pachnolith. Zweiter Typus. Ivigtut (Pachnolith ist von Thomsenolith ganz überdeckt).

deren Prismenslächen mit zerstreuten, kleinen Thomsenolithkrystallen bekleidet waren. Die Hauptmasse ist so, wie es Fig. 4 zeigt, ausgebildet und ist dadurch merkwürdig, daß der Pachnolith von dem Thomsenolith vollkommen überwachsen ist; der Thomsenolith ist von den gewöhnlichen Flächen:  $m\{110\}, s\{\overline{3}31\}, r\{\overline{2}21\}, q\{\overline{1}11\} \text{ und } v\{331\}$ begrenzt. Die Flächen sind jedoch hier besonders schlecht ausgebildet, sodaß es außerordentlich schwer ist, die Existenz jener Formen zu constatieren. Bisweilen findet sich auch  $c\{001\}$ , jedoch nur in einspringenden Winkeln an den Ecken der Krystalle, die in der Figur nicht eingezeichnet sind. Die Krystalle sind im ganzen viel unregelmäßiger als diejenigen des vorhergehenden

Typus, und die Messungen der Winkel zwischen den verschiedenen Thomsenolithkrystallen geben große Abweichungen, stimmen aber doch im ganzen mit der Orientierung, die dadurch hervorgebracht wird, daß die Prismenfläche,  $m\{110\}$ , des Thomsenoliths mit der entsprechenden Fläche des Pachnoliths verwachsen ist. Trotz aller Unregelmäßigkeit gilt auch hier die Regel, die am vorhergehenden Typus gefunden wurde, nämlich daß die senkrecht gestellten Flächen von s, r und q gegen dieselbe Seite wie die spitze Prismenkante des Pachnoliths gekehrt sind, was sich auch hier optisch leicht constatieren läßt; dagegen können die oben liegenden Flächen dieser Formen entweder so angeordnet sein, wie es an der Figur gezeigt ist, oder an den beiden anderen Ecken liegen. Die Krystalle von diesem Typus sind bis 4 cm lang und 4-2 mm dick.

Ein Schliff aus diesen Complexen ist aus Tafel XIV, Fig. 6 zu ersehen. Hier sind die Grenzen des Pachnoliths unregelmäßiger als im vorigen Falle, und ebenso sind die Grenzen zwischen den einzelnen Thomsenolithindividuen sehr unregelmäßig und jedes von diesen ist, wie man aus den Spaltrichtungen ersehen kann, aus hypoparallelen Individuen aufgebaut. Während der Thomsenolith an den drei Seiten jedoch einigermaßen regelmäßig angewachsen ist, ist er an der nach rechts oben gekehrten Seite in mehrere Stücke geteilt, die in recht zufälliger Lage orientiert sind. Solche Abweichungen kommen oft vor; es gibt aber doch auch Krystalle dieses Typus, die viel regelmäßiger gebaut sind.

Thomsenolith aus dem Ural. Dieser, der niemals früher beschrieben worden ist, ist meistens vollkommen anders ausgebildet als das grönländische Mineral; er ist überhaupt ziemlich selten, indem ich ihn nur in zwei Stücken in der Sammlung in Kopenhagen gefunden habe. Das Vorkommen ist in beiden Stücken ziemlich verschieden.

Das eine Stück ist dasselbe, das oben (S. 595) beschrieben wurde; es besteht, wie erwähnt, hauptsächlich aus einer porösen Masse von Chiolithkrystallen ohne gegenseitige krystallographische Orientierung, die einen Quarzkrystall und ein daran grenzendes Kryolithindividuum umschließt. Der Thomsenolith bildet ebenfalls ein einzelnes Individuum, das beinahe das ganze Stück, das einen Durchmesser von bis 9 cm besitzt, durchsetzt; und doch ist die gesamte Masse dieses Minerals sehr klein. Läßt man kräftiges Licht von der Spaltsläche des Thomsenoliths reslectieren, so zeigt das Mineral sich als aus mehreren, mehr oder weniger getrennten Partien bestehend, die alle auf einmal genau zusammen spiegeln; die einzelnen Partien haben nur wenige Millimeter Durchmesser. Die Hauptmasse findet sich dicht neben dem Quarzkrystall, und von dieser gehen ganz dünne Streifen (von einer Breite von beinahe 1 mm) aus, die in verschiedene Richtungen in die Chiolithmasse auslaufen. Andere, scheinbar vollkommen isolierte, ganz kleine Partien, finden sich an den anderen Seiten des Quarzkrystalls und ganz außen in der Chiolithmasse. Man muß wohl annehmen, daß diese verschiedenen Partien im Innern des Stückes miteinander in Verbindung stehen, und daß der Thomsenolith solcherweise ein stark verzweigtes, skelettartiges Individuum bildet. Er zeigt sodann in seinem Vorkommen eine merkwürdige Ähnlichkeit mit dem uralischen Kryolithionit, und beide weichen in dieser Beziehung von den entsprechenden grönlän-Sonst stimmt der hier beschriebene dischen Mineralien sehr stark ab. Thomsenolith gut mit dem grönländischen überein; er ist farblos, halbdurchsichtig, mit starkem Perlmutterglanz auf den Spaltflächen; die einzelnen Partien haben oftmals quadratische Form; die Randslächen sind jedoch zu schmal, um bestimmt werden zu können.

Das zweite kleinere Stück, das Thomsenolith enthält, besteht, wie das vorhergehende, überwieged aus Chiolithkrystallen, die einen einzelnen Quarz-

krystall umgeben, und der Thomsenolith findet sich auch hier in unmittelbarer Umgebung des Quarzes. Der Unterschied ist der, daß hier mehrere Thomsenolithkrystalle ohne gemeinschaftliche Orientierung gefunden wurden. Einige haben wohl eine Tendenz zu skelettartiger Ausbildung, die



Thomsenolith. Ural.

Mehrzahl ist aber recht regelmäßig ausgebildet. Der Durchmesser der Krystalle beträgt meistens weniger als 1 mm; die Form der Krystalle ist flach tafelförmig und von c(001), v(331), m(110) und  $q(\overline{1}11)$  begrenzt, wie es Fig. 5 zeigt. Die Flächen sind recht gut ausgebildet und geben sicher bestimmbare Reflexe.

#### Ralstonit.

Über dieses Mineral habe ich nicht sehr viel neue Beobachtungen gemacht. Das specifische Gewicht habe ich an besonders reinem Material zu 2,614 bestimmt. Die Lichtbrechung wurde mittelst einer geschliffenen und polierten Fläche auf dem Totalreflectometer gemessen; wegen der optischen Anomalien ist die Grenzlinie nicht ganz scharf, aber doch recht deutlich; für gelbes Licht habe ich gefunden: n = 4,4267.

Die optischen Anomalien des Minerals sind von Bertrand 1) erwähnt, ohne daß er jedoch die Structur näher beschreibt, mit der Ausnahme, daß er sie mit derjenigen des Aploms vergleicht, was doch kaum richtig sein kann, da das letztgenannte Mineral, nach dem, was ich sehen kann, Rhombendodekaëderstructur besitzt. Der Ralstonit hat dagegen eine ausgeprägte Oktaëderstructur, d. h. er besteht aus acht Sectoren, die ihre Spitze im Centrum des Krystalls und die Grundfläche in den vorhandenen Oktaëderflächen haben. Die Structur ist aber innerhalb jedes Sectors außerordentlich unregelmäßig, indem erstens Partien mit stärkerer und schwächerer Doppelbrechung miteinander und mit einfachbrechenden Partien wechseln, und zweitens die doppeltbrechenden Teile sehr verschieden orientiert sind. Ein Schliff, parallel einer Oktaëderfläche, der nahe an der natürlichen Krystallfläche angefertigt ist, zeigt, wie man erwarten muß, nur einen Sector. Dieser besteht jedoch nicht, wie sonst gewöhnlich der Fall ist, aus einem einaxigen Krystall; man sieht vielmehr ein sehr buntes Bild aus recht stark doppeltbrechenden Partien, die in allen Richtungen auslöschen und meistens ganz allmählich ineinander übergehen. In convergentem Lichte sind die Verhältnisse noch undeutlicher; man erhält meistens den Eindruck von zweiaxigen Individuen, deren Axenebenen verschieden orientiert sind; die Bisectrix steht bisweilen beinahe senkrecht zur Schliffebene, bisweilen ist sie mehr schief gestellt.

Das beste Bild vom Bau der Krystalle erhält man durch Schliffe nach den Würfelflächen; ein solches, beinahe aus der Mitte eines Krystalls, ist aus Taf. XIV, Fig. 7, zu ersehen. Man sieht hier einigermaßen scharf die Grenzen zwischen den einzelnen Sectoren und bemerkt zugleich, in welcher unregelmäßigen Weise einfach- und doppeltbrechende Partien miteinander wechseln. Durch ein eingeschobenes Gypsblättchen kann man feststellen, daß die einzelnen Sectoren überwiegend positiv sind (die kleinste Elasticitätsrichtung steht senkrecht zu den Kanten der Figur); doch finden sich auch Partien mit entgegengesetztem Vorzeichen. In Schliffen durch Kubooktaëder sieht

<sup>1)</sup> Bull. soc. min. de France 1881, 4, 34. Ausz. diese Zeitschr. 6, 296.

man, daß die Grenzen zwischen den einzelnen Sectoren nicht von den Würfelflächen abhängig sind, sondern diese durchschneiden. Dies ist ein Phänomen, das in anomalen Krystallen, wo in der Regel jede Fläche der äußeren Begrenzung die Basis eines Sectors im Inneren bildet, nicht gewöhnlich ist. Doch kann es, nach der ganzen Structur zu urteilen, kaum zweifelhaft sein, daß der Ralstonit wirklich optisch anomal ist und nicht aus Zwillingen niederer Symmetrie aufgebaut.

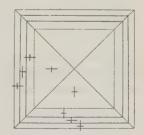
### Erstes reguläres Mineral.

Dies Mineral, das recht schwierig zu bemerken ist, findet sich zusammen mit den gewöhnlichen Thomsenolithkrystallen in solcher Weise, daß dies Mineral in einigen Partien von wenigen Centimetern Durchmesser mit Krystallen des neuen Minerals recht dicht überzogen ist. Es ist charakteristisch, daß der Ralstonit, der sonst beinahe überall den Thomsenolith begleitet, an solchen Stellen, wo das neue Mineral sich findet, fehlt. Die Krystalle erreichen einen Durchmesser von höchstens 1 mm, meistens sind sie nur ½ mm groß. Die Form ist die des Würfels, bisweilen mit kleinen Oktaëderslächen; die Flächen sind nicht besonders gut ausgebildet, geben jedoch deutliche Reslexe. Das Mineral zeigt eine ausgeprägte oktaëdrische Spaltbarkeit. Die Krystalle sind an sich farblos, aber meistens, wie der Thomsenolith, oberslächlich mit einer gelben oder braunen Kruste überzogen. Das specisische Gewicht wurde in Thoulet'scher Lösung zu 2,676 bestimmt, die Lichtbrechung, ebenfalls in Thoulet'scher Lösung, zu 1,3852.

Die Krystalle sind in hohem Grade optisch anomal und trotz einiger Abweichungen in Einzelheiten sind sie alle nach demselben, recht eigentümlichen Typus gebaut. Sie besitzen eine regelmäßige Würfelstructur,

indem sie aus sechs Sectoren mit den Würfelflächen als Grundflächen bestehen, und jeder einzelne Sector verhält sich im wesentlichen wie
ein einaxiges, negatives Individuum. Wegen der
Kleinheit der Krystalle ist es nicht leicht, einen
Schliff davon zu verfertigen; doch sieht man
die Structur an einem ganzen Krystall recht deutlich, der ein Bild, wie es in Fig. 6- dargestellt
ist, zeigt. Man sieht nur die vier liegenden Sectoren, da die beiden nach oben und unten gewendeten auf das polarisierte Licht nicht einwirken;
was am meisten auffällt, ist eine Zonenstructur,
die sich in allen Krystallen gleichmäßig wiederholt, und die durch Verschiedenheiten in der

Fig. 6.



Erstes reguläres Mineral. Ivigtut. Schematisches Bild der optischen Structur.

Stärke und dem Vorzeichen der Doppelbrechung gekennzeichnet ist. Die äußerste, schmale Zone ist verhältnismäßig schwach doppeltbrechend, negativ;

innerhalb dieser folgt eine zweite, schmale Zone, die stark doppeltbrechend und positiv ist, danach eine etwas breitere Zone, die negativ ist und von derselben Stärke der Doppelbrechung, wie die äußere Zone, und zuletzt mit scharfer Grenze die mittlere Partie, die nach außen eine merklich stärkere Doppelbrechung als die vorhergehende Zone hat. Nach der Mitte zu nimmt die Doppelbrechung scheinbar allmählich ab, weil die Sectoren hier immer dünner werden. Die Doppelbrechung ist im ganzen recht bedeutend; in einem Krystall von ½ mm Durchmesser kann z. B. die zweite äußere Zone Grün zweiter Ordnung, die äußere und dritte äußere Gelb erster Ordnung und die mittlere Partie nach außen Braun erster Ordnung sein. Die Unregelmäßigkeiten in der Structur zeigen sich am deutlichsten in den Auslöschungsrichtungen, die stark undulierend sind.

Vor dem Lötrohre verhält sich das hier behandelte Mineral beinahe wie Ralstonit, indem es porzellanartig wird, aber nur in geringem Grade schmelzbar ist. Beim Erwärmen gibt es Wasserdampf und Flußsäure ab; es gibt Reactionen auf Al und Na, und es ist nicht möglich, andere flammenfärbende Elemente als dies letztere nachzuweisen.

Es ist wahrscheinlich, daß das von Cross und Hillebrand¹) als Ralstonit beschriebene Mineral aus Colorado mit dem hier behandelten identisch ist; darauf deutet wenigstens die Krystallform, nämlich Würfel mit kleinen Oktaëderflächen. Doch läßt sich hierüber nichts Genaues sagen, solange die Lichtbrechung und das specifische Gewicht des amerikanischen Minerals nicht bestimmt worden sind.

### Zweites reguläres Mineral.

Dies kommt nicht in unmittelbarer Verbindung mit den meisten anderen Fluormineralien vor, sondern in dem feinkörnigen gelbgrünen Gestein, das in den äußeren Teilen des Kryolithmassivs gefunden wird, namentlich an der Südseite, und überwiegend aus einem glimmerähnlichen Mineral, wahrscheinlich Ivigtit²), besteht; dieser schließt verschiedene andere Mineralien ein, namentlich Quarz, violetten Flußspat, dunklen Kryolith, Eisenspat, Schwefelkies und Zirkon, außer größeren Körnern von demselben Glimmer, der die Grundmasse ausmacht. Das hier beschriebene Mineral findet sich in Hohlräumen im genannten Gestein, oft von mehreren der erwähnten Mineralien begleitet, die teilweise in die Hohlräume hineinragen, ohne jedoch eine spätere Generation zu bilden. Die Zwischenräume zwischen den Krystallen des zweiten regulären Minerals sind oft, ursprünglich vielleicht

<sup>4)</sup> Bull. Un. St. geol. Surv. 1885, 20, 56.

<sup>2)</sup> Cfr. Johnstrup, Zwölfte skand. Naturforskaremötets Förh. Stockholm 4880, 240 und Böggild, Medd. om Grönl. 4905, 32, 342.

in allen Fällen, mit Gearksutit ausgefüllt. Die Größe der Krystalle variiert von ca. 4 bis 2 mm. Die Form ist das Würfeloktaëder, oft mit dem Würfel überwiegend; die Flächen sind nicht gut ausgebildet, gekrümmt und matt. Es ist keine deutliche Spaltbarkeit vorhanden. Einige der kleineren Krystalle sind scheinbar ganz frisch, klar und farblos; die meisten, und namentlich alle größeren, sind mehr oder weniger vollkommen undurchsichtig, porzellanartig, weiß, gelblich oder bräunlich und zeigen unter dem Mikroskop eine ungeheure Menge von außerordentlich kleinen und unförmlichen Fremdkörpern als Einschlüsse. Das specifische Gewicht der reinsten Krystalle ist 2,377; die Lichtbrechung, in Thoulet'scher Lösung bestimmt, ist im Durchschnitt 4,4420. Das Mineral ist, wie die vorhergehenden, optisch anomal; die größten Partien sind wohl einfachbrechend, es findet sich jedoch stets eine Sectorenstructur mit den Oktaëderslächen als Grundslächen. Bisweilen ist diese Structur so ausgebildet, daß von den Oktaëderslächen keilförmige Partien gegen die Mitte des Krystalles hineinragen; bisweilen, und namentlich in solchen Fällen, wo die Oktaëderslächen recht klein sind oder fehlen, breitet sich die doppeltbrechende Substanz als eine unregelmäßig geformte Masse bis nahe an die Ecken des Würfels aus. Die Auslöschungsrichtungen bilden in Würfelschliffen stets einen Winkel von 450 mit den Kanten des Würfels, und die Doppelbrechung zeigt also durch ihre Orientierung eine ausgeprägte Oktaëderstructur; die einzelnen Sectoren besitzen negative Doppelbrechung.

Vor dem Lötrohr ist das hier behandelte Mineral ungewöhnlich leicht schmelzbar, indem es Wasserdampf und Flußsäure abgibt; es gibt Reactionen auf *Al*, *Ca* und *Na*.

### Drittes reguläres Mineral.

Dies ist wohl kein eigentliches Mineral, weil es nur im Dampfkessel als Ausscheidung aus kryolithaltigem Wasser gefunden wurde; da es aber in Verbindung steht mit so typischen Mineralien wie Kryolith und Chiolith, liegt die Möglichkeit doch jedenfalls nahe, daß die Substanz noch einmal als Mineral gefunden wird. Es kommt, wie gesagt, mit den beiden erwähnten Mineralien vor; in einigen Stücken ist es von beiden begleitet, in anderen nur von Kryolith. Die Krystalle sind beinahe ½ mm im Durchmesser; die Form ist ausschließlich das Rhombendodekaëder mit wohl ausgebildeten blanken und ziemlich ebenen Flächen. Die Farbe ist dunkelbraun, was aber doch nur daher kommt, daß die Krystalle eine sehr große Menge Rost enthalten; die äußerste, ganz dünne, reine Schicht, ist farblos. Wegen des ungeeigneten Materials habe ich nicht versucht, das spec. Gewicht zu bestimmen; die Lichtbrechung wurde mit Thoulet'scher Lösung zu 1,3632 bestimmt. Die Substanz ist vollkommen einfachbrechend; Erwärmung und anderen Reactionsmitteln gegenüber verhält sie sich wie Kryolith und Chiolith.

### Gearksutit.

Was diese Substanz anbelangt, an welcher überhaupt sehr wenig zu sehen ist, habe ich nur wenig zu dem hinzuzufügen, was früher über das grönländische Mineral bekannt ist. Groth 1) hat es beschrieben als aus feinen Nadeln mit sehr schwacher Doppelbrechung und schiefer Auslöschung bestehend. Beides kann bisweilen recht schwer zu constatieren sein, da die einzelnen Nadeln so klein sind (im Mittel 0.02 mm lang und 0,002 mm breit), daß es an den meisten sehr schwer oder unmöglich ist, die Doppelbrechung zu sehen. An den größeren kann man jedoch eine deutliche, obgleich nicht recht große Schiefe sehen. Die Doppelbrechung ist in der Längsrichtung anscheinend positiv. Die Lichtbrechung wurde mit Thouletscher Lösung bestimmt und läßt sich, selbst bei diesem unvollkommenen Material, mit recht großer Genauigkeit bestimmen; sie wurde zu 1,448 gefunden. Das specifische Gewicht läßt sich kaum mit brauchbarer Genauigkeit bestimmen<sup>2</sup>).

Gearksutit vom Ural. Wie im vorhergehenden gesagt worden ist, erwähnt Nordenskiöld³), daß an dem großen Handstück in Stockholm eine Schicht eines weißen, kaolinähnlichen Minerals gefunden wird, das im Kölbehen reichliches fluorhaltiges Wasser abgibt, und von welchem er meint, daß es Gearksutit ist. Nach dem, was ich sehen kann, ist es außerordentlich wahrscheinlich, daß dies wirklich der Fall ist. Unter dem Mikroskop zeigt es sich, daß die einzelnen Nadeln etwas gröber als diejenigen von Ivigtut sind, und infolgedessen ist die Doppelbrechung auch deutlicher; die Auslöschungsschiefe variiert von 0 bis 15°; die Nadeln sind auch hier anscheinend positiv in der Längsrichtung. Von größter Bedeutung ist es jedoch, daß die Lichtbrechung dieselbe wie am grönländischen Mineral ist: sie verschwinden beide vollkommen in derselben Flüssigkeit.

Das eigentümlichste beim uralischen Gearksutit ist das Vorkommen. Die von Nordenskiöld beschriebene Schicht des Minerals sitzt auf den Quarzkrystallen als Grenze zwischen diesen und den Kryolithmineralien. Die Mächtigkeit der Schicht kann variieren von papierdünn bis ca. 1½ mm. Sie fehlt vollkommen oder ist jedenfalls höchst unbedeutend in den-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1883, 7, 460.

<sup>2)</sup> Es zeigt sich im ganzen, daß überall, wo man ein Material hat, das entweder in sehr geringer Menge oder sehr fein verteilt oder in sehr unreinem Zustande vorkommt, die Lichtbrechung eine viel wertvollere Eigenschaft ist, um die Substanz zu bestimmen, als das specifische Gewicht, und es wäre zu wünschen, daß diese Eigenschaft in viel höherem Grade, als bisher geschehen ist, bestimmt werden möchte in allen solchen Substanzen, deren Brechungsindices nicht zu groß sind, um mit Thoulet'scher Lösung bestimmt werden zu können.

<sup>3)</sup> Geol. Fören. i Stockholm Förh. 1886, 8, 175.

jenigen Fällen, wo Thomsenolith auftritt. Wo die Schicht am mächtigsten ist, ist sie stets von dünnen Platten aus Quarz unterbrochen, die in der Hauptsache parallel der Grenze des großen Quarzindividuums verlaufen und auch beinahe gleichzeitig mit diesem auslöschen. Das Bild, Taf. XIV, Fig. 8, wird eine Vorstellung von diesen Verhältnissen geben. Oben ist der Quarzkrystall selbst gewesen; er war an der betreffenden Stelle, von welcher das Präparat verfertigt wurde, abgefallen. Unter diesem sitzt der Gearksutit, dessen Fäden, wie man sehen kann, überwiegend senkrecht zur Richtung der Schicht orientiert sind; im Gearksutit wurden die dünnen (hellen) Quarzplatten sowohl oben als unten gesehen. Unter dem Gearksutit findet sich eine feinkörnige Mischung, bestehend aus Kryolith, der in recht dünnen Schliffen ohne Interferenzfarben ist, und Chiolith, der im Kryolith in verschiedener Orientierung eingelagert liegt. Nächst dem Gearksutit findet sich der Chiolith in größter Menge; doch sind einige der doppeltbrechenden Körner auch Ouarz.

Auch in den inneren Teilen der größeren Quarzkrystalle kann man ganz dünne Schichten aus Gearksutit finden.

# Vergleichende Betrachtungen über die Lichtbrechung und das specifische Gewicht der verschiedenen Fluoride.

Um eine Übersicht zu erhalten, habe ich in den folgenden Tabellen die hier behandelten Verbindungen nach abnehmender Lichtbrechung und specifischem Gewicht geordnet. Da die verschiedenen Substanzen nicht miteinander isomorph sind, kann man keine exacten Schlüsse über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und den genannten Eigenschaften ziehen. Eine Betrachtung der Tabelle wird jedoch zeigen, daß im großen und ganzen ein solcher Zusammenhang existiert, und daß man für mehrere darin enthaltene Elemente einen bisweilen auch sehr deutlichen Einfluß auf die physikalischen Verhältnisse der Substanz nachweisen kann. Die Procentmenge der Bestandteile ist, um die Übersicht zu erleichtern, ohne Decimale angegeben; wenn das Mineral nicht quantitativ analysiert ist, gibt ein Kreuz an, welche Elemente gefunden sind. Für doppeltbrechende Substanzen gibt die Zahl in der ersten Kolonne den durchschnittlichen Brechungsindex an.

(Hierher die Tabelle auf S. 642 oben.)

Es kann einem hier nicht entgehen, daß Ca und  $H_2O$  wesentlich dazu beitragen, die Lichtbrechung zu erhöhen, während Na (und Li) die entgegengesetzte Wirkung haben, und Al keine besondere Wirkung auszuüben scheint. Was die nicht analysierten Mineralien betrifft, muß man annehmen, daß das zweite reguläre Mineral beinahe wie Gearksutit zusammengesetzt ist; es gibt wohl Reaction auf Na, dazu ist aber, wie bekannt, nur eine

Tabelle über die Lichtbrechung der Fluormineralien.

	Descharge	Procentgehalt an					
Name des Minerals	Brechungs-	$\overline{F}$	Al	Na	Ca	$H_2O$	Andere Bestandteile
Prosopit	4,502	34	22		17	43	0 = 14
Fluellit	1,47	56	26			48	
Gearksutit	1,448	43	15		22	45	0 = 5
Zweites reguläres Mineral	1,4420	×	×	×	$\times$	×	1
Flußspat	1,4339	49		}	51		
Ralstonit	1,4267	43	23	4		18	$\begin{cases} Mg = 5 \\ O = 7 \end{cases}$
Thomsenolith (und Pachnolith)	} 1,4119	52	12	4.0	18	8	
Erstes reguläres Mineral	1,3852	×	×:	×		×	
Drittes	1,3632	$\times$	×	×		1	
Chiolith	1,3455	58	17	25			
Kryolithionit	1,3395	62	14	19			Li = 5
Kryolith	1,3390	54	43	33		1	

sehr geringe Menge dieses Elements erforderlich. Das erste reguläre Mineral kann möglicherweise eine ähnliche Zusammensetzung wie der Ralstonit haben: doch ist der Gehalt an Wasser wahrscheinlich kleiner und derjenige an Natrium in entsprechendem Grade kleiner; ob es Mg und O enthält, ist unsicher. Das dritte reguläre Mineral schließt sich am engsten dem Chiolith an: man muß annehmen, daß es etwas weniger Na und mehr Al als dieser enthält.

Der Umstand, daß die Lichtbrechung der Fluorverbindungen so stark mit steigendem Gehalte von Na abnimmt, läßt vermuten, daß Fluornatrium ungewöhnlich schwach lichtbrechend sein müßte, und in der Tat ist dies auch der Fall. In Methylalkohol, dessen Lichtbrechung = 4,3295 ist, verschwindet dieses Salz beinahe, und daraus habe ich vermutet, daß sein Brechungsindex ca. 1,328 sein müßte. Zu demselben Resultate kommt auch Lacroix 1), der findet, daß das reguläre Salz eine Lichtbrechung von 1,327 hat, während die tetragonale Form, die als Mineral vorkommt, 4,328 hat. Zum Vergleich habe ich die Lichtbrechung des FK zu 4,360 und diejenige des FLi zu 1,384 bestimmt, und es kann wohl hiernach als sicher angesehen werden, daß das Fluornatrium die geringste Lichtbrechung von allen Salzen hat. Von festen Substanzen kennt man noch Eis, das eine geringere, nämlich ca. 4,34, hat. Da ich vermuten mußte, daß die Flußsäure selbst einen sehr geringen Brechungsindex besitzen mußte, habe ich auch diesen bestimmt, was merkwürdigerweise bisher noch nicht gemacht zu sein scheint. Ich habe einen Tropfen der Säure auf ein sehr dünnes Glimmerblättchen an das Totalreflectometer angebracht; die Grenze war wohl nicht sehr scharf, aber doch recht deutlich; ich habe einen Wert von 1,302 bekommen, welcher also der geringste bis jetzt bekannte von allen nicht gasförmigen Substanzen ist.

<sup>1)</sup> Les syénites néphéliniques de l'archipel de Los. 1911, 32.

Tabelle über das specifische Gewicht der Fluormineralien.

Name des Minerals	Specifisches Gewicht	Procentgehalt an					
		F	Al	Na	Ca	$H_2O$	Andere Bestandteile
Flußspat	3,483	49		-	54		
Chiolith	3,005	58	17	25			
Thomsenolith	2,982	52	12	10	18	8	
Kryolith	2,977	54	13	33			
Pachnolith	2,976	52	12	4.0	18	8	
Prosopit	2,88	34	22	4.7		13	0 = 14
Kryolithionit	2,777	62	14	19			Li = 5
Erstes reguläres Mineral	2,676	$\times$	×	×		×	
Ralstonit	2,614	43	23	4		18	Mg = 5 $O = 7$
Zweites reguläres Mineral	2,377	><	×	$\times$	×	×	
Fluellit	2,17	56	26			18	

Es zeigt sich hier, wie man erwarten konnte, daß der Wassergehalt von wesentlicher Bedeutung für die Verminderung des specifischen Gewichtes ist, während der Gehalt an Ca dasselbe erhöht. Daß Lithium dasselbe in hohem Grade vermindert, ist auch nicht mehr, als man erwarten mußte. Daß Thomsenolith und Pachnolith dasselbe specifische Gewicht wie Kryolith besitzen, kann daher rühren, daß die Wirkungen von Ca auf der einen Seite und  $H_2O$  auf der anderen einander aufheben. Was die richt analysierten Mineralien betrifft, so wird man für das erste regulare Mineral sehen, daß der Schluß, zu welchem wir früher kamen, nämlich, daß die Zusammensetzung beinahe dieselbe wie beim Ralstonit, nur mit etwas geringerem Wassergehalt, war, auch zu obenstehender Tabelle sehr gut paßt. Das zweite reguläre Mineral konnte, aus der Lichtbrechung zu schließen, eine Zusammensetzung ähnlich dem Gearksutit besitzen; das geringe specifische Gewicht deutet jedoch darauf hin, daß die Kalkmenge etwas geringer und die Wassermenge etwas größer als in diesem Mineral sein muß; das specifische Gewicht desselben ist ja, wie früher erwähnt, nicht bekannt, es dürfte aber, nach der Zusammensetzung zu schließen, vielleicht ein wenig größer als dasjenige des Ralstonits sein. Daß die Resultate, die man aus den beiden Tabellen erhält, für das zweite reguläre Mineral nicht in Gegensatz zueinander stehen, geht daraus hervor, daß die beiden Bestandteile, Ca und H2O, in Beziehung zur Lichtbrechung, wie erwähnt, in derselben Richtung zu wirken scheinen, woraus folgt, daß die erste Tabelle nichts über das Verhältnis zwischen beiden aussagen kann.

# XXXIV. Die stalaktitischen Mineralien von Ivigtut.

Von

O. B. Böggild in Kopenhagen.

(Hierzu Tafel XV.)

Unter den vielen eigentümlichen Mineralien, die das Kryolithvorkommen von Ivigtut begleiten, sind nicht die am wenigsten merkwürdigen einige stalaktitische Bildungen, die zu verschiedenen Zeiten im Bruch gefunden wurden. Durch nähere Untersuchung hat es sich gezeigt, daß diese zu zwei Klassen hinzugerechnet werden müssen, die sowohl in Beziehung auf Mineralzusammensetzung als auf alle übrigen Verhältnisse so große Verschiedenheiten darbieten, daß sie getrennt behandelt werden müssen.

Im folgenden sollen zuerst die tropfsteinförmigen Bildungen, die in der Literatur als Thomsenolith bezeichnet sind, beschrieben werden, die aber nach dem Material zu schließen, das sich im Museum in Kopenhagen befindet, ganz sicher Pachnolith sein müssen: danach die eigentümlichen achatähnlichen Schichten aus Flußspat und Thomsenolith, die in den späteren Jahren in sehr großer Menge gefunden worden sind, und die ein besonderes Interesse darbieten durch die große Variation, die sich geltend macht in Beziehung zur Structur und gegenseitigem Verhältnis der beiden Mineralien.

### Stalaktitischer Pachnolith.

Dies Mineral, das in der älteren Literatur meistens als Thomsenolith beschrieben ist, wird zuerst von J. D. Dana<sup>1</sup>) erwähnt, der einen dichten, opal- oder chalcedonähnlichen Thomsenolith beschreibt, der nach einer Analyse Hagemann's eine ähnliche Zusammensetzung wie der krystallisierte Thomsenolith haben soll. Später gibt König<sup>2</sup>) eine etwas ausführ-

<sup>4)</sup> Mineralogy 1868, 129.

<sup>2)</sup> Proc. Ac. nat. sc. Philadelphia 4876, 47.

lichere Beschreibung des Minerals zugleich mit einer Analyse. Da König damals die beiden Mineralien, Thomsenolith und Pachnolith, für identisch hielt, führte er auch nicht das stalaktitische Mineral auf irgend eines derselben zurück; in späteren Handbüchern wird seine Analyse aber stets zu dem Thomsenolith gestellt.

Die Analysen Hagemann's 1) und König's seien hier angeführt (1 bezw. 2):

	1.	2.
F	44,582)	51,94
Al	12,22	13,16
Ca	16,94	17,07
Na	15,42	7,35
$H_2O$	8,38	9,40
Fe	0,66	-
Unlöslich	1,80	_
	100,00	98,92

In welchem Teil des Massivs der stalaktitische Pachnolith gefunden wurde, weiß man nicht. Diejenigen Stücke, die im Museum in Kopenhagen aufbewahrt sind, wurden alle in früherer Zeit (um 1870 herum) erworben mit Ausnahme eines besonders großen und prachtvollen Stückes, das dem Museum kürzlich von der Kryolith-Gesellschaft geschenkt worden ist; es ist jedoch wahrscheinlich auch in älterer Zeit aus Grönland gebracht worden.

Im Gegensatz zum achatähnlichen Flußspat und Thomsenolith, die nachher beschrieben werden sollen, ist der stalaktitische Pachnolith eine wenig complicierte Bildung, die nicht in näherer Anknüpfung an irgend ein anderes Mineral gebildet worden ist. Er sitzt meistens auf Kryolith, kann aber auch auf den im Kryolith vorkommenden Mineralien, wie z. B. Quarz und Eisenspat, ohne irgend ein Zwischenglied aufgewachsen sein. Die Wand in den Hohlräumen, in welchem die Tropfsteine gebildet sind, scheint wenigstens in einigen Fällen einem Verwitterungs- oder Lösungsproceß unterworfen gewesen zu sein, bevor der Pachnolith gebildet wurde; wo die Oberfläche frei ist, ist sie ganz zerfressen ohne eine Spur von Krystallbildung. Die Grenze zwischen Kryolith und Pachnolith ist aus Tafel XV, Fig. 4 zu ersehen; daß einige Partien des Kryoliths ganz isoliert sind, ist wohl nur scheinbar; außerhalb der Ebene des Schliffes stehen sie aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Hauptmasse des Kryoliths in Verbindung.

Die Pachnolith-Tropfsteine sind bis 2 cm lang und ca.  $\frac{1}{2}$  cm breit. Habituell sehen sie am ehesten wie die bekannten Chalcedon-Tropfsteine

<sup>4)</sup> Früher in Medd. om Grönl. 4905, 32, 423 veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Als Rest bestimmt.

von Island oder den Faröern aus, indem sie, wie diese, eine Tendenz dazu haben, nicht vollkommen parallel, sondern in verschiedenen Richtungen divergierend zu sein, sodaß sie bisweilen senkrecht zur Hauptrichtung verlaufen können, wobei verzweigte Formen auch nicht selten sind. Es kommen sowohl Stalaktiten als Stalagmiten mit den gewöhnlichen Unterschieden vor. Die Oberfläche ist gewöhnlich von körniger und warziger Beschaffenheit. Die Farbe ist stets bräunlich, entweder dunkler, in welchem Falle die Substanz mehr durchsichtig ist, oder heller und mehr porzellanartig.

In Dünnschliffen besitzen die undurchsichtigen Partien der Tropfsteine eine sehr feine, concentrische Structur (in Fig. 2 sichtbar), die als eine Abwechslung von farblosen Schichten mit braunen oder schwarzen hervortritt; die durchsichtigen Partien besitzen diese Structur nicht. In polarisiertem Licht erscheinen beide Substanzen aus recht groben, radiär orientierten Krystallindividuen gleichförmig aufgebaut (Fig. 4 und 2). Da der Pachnolith eine sehr große Auslöschungsschiefe besitzt, wird kein dunkles Kreuz gebildet; ein Gypsblättchen zeigt, daß die einzelnen Individuen überwiegend positiv in der Längsrichtung sind, was mit dem Pachnolith gut genug übereinstimmt, wo die a-Richtung mit der Symmetrieaxe parallel ist, während die Axen b und c in der Symmetrieebene liegen. Im Thomsenolith sollte man dagegen die entgegengesetzte Orientierung erwarten. Es ist wohl nicht absolut notwendig, daß die einzelnen Individuen in den Tropfsteinen nach der gewöhnlichen Längsrichtung der Krystalle, also mit deren Verticalaxe, parallel sind, es ist aber jedoch in hohem Grade wahrscheinlich. Daß das Mineral Pachnolith ist, kann am sichersten durch eine Beobachtung der Axenbilder bewiesen werden; es zeigt sich nämlich überall, daß der Axenwinkel sehr groß ist, sodaß es unmöglich ist, die beiden Axen auf einmal im Gesichtsfelde zu sehen, und daß jede derselben mit einem beinahe geraden dunklen Balken hervortritt. Im Thomsenolith kann man dagegen leicht die beiden Axen auf einmal sehen. Es ist auch nicht möglich, in den Tropfsteinen die geringste Spur einer Spaltbarkeit zu beobachten, was auch darauf hindeutet, daß sie aus Pachnolith bestehen. Auf der anderen Seite kann man in den Dünnschliffen nur ganz geringe Spuren von den in anderen Fällen in diesem Mineral so stark hervortretenden Zwillingsbildungen bemerken; wenn man aber berücksichtigt, daß die einzelnen Individuen gegenseitig recht unbestimmt begrenzt sind und sehr stark undulierende Auslöschungsrichtungen besitzen, ist dies Verhalten nicht so merkwürdig.

Es kann nach dem Gesagten kaum daran gezweifelt werden, daß das tropfsteinartige Mineral Pachnolith ist, und nach dem, was man aus den Beschreibungen sehen kann, ist dasselbe mit den von Dana und König beschriebenen Bildungen der Fall. Warum in diesem Falle Pachnolith gebildet wird, während in den achatähnlichen Bildungen, die nachher beschrieben werden sollen, Thomsenolith ausgeschieden wird, ist nicht leicht

zu erklären; man kennt ja im gauzen nichts von den Gleichgewichtsverhältnissen zwischen beiden Mineralien. Es scheint, daß der Pachnolith in den hier beschriebenen Vorkommnissen bei niedrigerer Temperatur als der Thomsenolith gebildet worden ist, was auch damit stimmt, daß der Pachnolith im allgemeinen, wenn die beiden Mineralien zusammen krystallisiert sind, das zuletzt gebildete von beiden ist. Auf der anderen Seite ist ja der Thomsenolith in den von mir 1) beschriebenen regelmäßigen Verwachsungen von beiden Mineralien das zuletzt gebildete. Wahrscheinlich werden nur Versuche über künstliche Bildung dieser Mineralien etwas Näheres über diese Verhältnisse aussagen können.

### Achatähnlicher Flußspat und Thomsenolith.

Diese Bildungen sind, im Gegensatz zu den vorigen, nur in den späteren Jahren gefunden worden; nach dem, was ich sehen kann, hat das Museum die ersten Proben davon im Jahre 1899 erhalten, und es ist infolgedessen wahrscheinlich, daß diese Mineralien nur in den tieferen Partien der Grube gefunden worden sind. In der Literatur sind sie bisher nur ganz kurz von mir<sup>2</sup>) erwähnt worden.

Das Vorkommen ist sehr wenig variierend, indem die achatähnlichen Mineralien als eine zusammenhängende Schicht die Wände von Spalten im Kryolith auskleiden. Wie weit diese Schichten sich strecken, weiß man nicht; in den nach dem Museum gebrachten Stücken können sie einen Diameter von mehr als 20 cm erreichen. Der Umstand, daß die Structur der Schicht innerhalb jedes einzelnen Stückes durchgehends außerordentlich wenig variabel ist, während die verschiedenen Stücke meistens sehr stark voneinander abweichen, scheint darauf hinzudeuten, daß die Schicht in mehreren verschiedenen Hohlräumen abgesetzt ist, die miteinander in keiner oder nur geringer Verbindung standen.

Als eine absolute Regel gilt es, daß die achatähnliche Schicht niemals unmittelbar auf dem Kryolith oder auf den in demselben auskrystallisierten Mineralien, wie Quarz, Eisenspat usw. ausgeschieden ist; es findet sich stets zwischen ihnen eine Schicht 'aus krystallinischem Thomsenolith, dessen Mächtigkeit von ½ mm bis zu mehreren Centimetern variieren kann. Die Grenze zwischen Kryolith und Thomsenolith, die auf Taf. XV, Fig. 4, und teilweise auch in Fig. 10 gesehen werden kann, ist stets sehr unregelmäßig, indem der Thomsenolith in den Kryolith Verzweigungen in allen Richtungen hineinsendet; man bekommt am ehesten den Eindruck, daß der Kryolith vom Thomsenolith absorbiert worden ist; jedenfalls sind niemals an dem Kryolith Krystallflächen gefunden worden. Wo der Thomsenolith an Quarz

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 51, 602.

<sup>2)</sup> Medd. om Grönl. 4905, 32, 105.

oder Eisenspat grenzt, scheint er dagegen keine lösende Wirkung auf diese Mineralien ausgeübt zu haben, weshalb die Grenze in diesen Fällen recht regelmäßig wird; in Fig. 3 sieht man Eisenspat als Unterlage für den Thomsenolith, in Fig. 4 ist links ein einzelner Quarzkrystall sichtbar.

Der Thomsenolith ist nach unten, der Unterlage am nächsten, ziemlich feinkörnig; nach oben werden die Individuen größer und enden in wohl ausgebildeten Krystallen, die in mehreren der Figuren sichtbar sind.

Die Mächtigkeit der achatähnlichen Schicht variiert von ca. ½ mm bis 4 mm. Die Farbe ist recht verschiedenartig; einige Schichten sind durchsichtig und farblos, andere durchsichtig und violett; meistens sind sie doch recht undurchsichtig und von bräunlicher Farbe. Meistens lassen sich die einzelnen Schichten sehr leicht voneinander trennen, weshalb sie auch in den meisten Fällen einen kräftigen Perlmutterglanz besitzen. Es ist kaum möglich, ohne polarisiertes Licht zu sehen, welche Schichten aus Thomsenolith und welche aus Flußspat bestehen: nur in ganz vereinzelten Fällen, wo die Individuen des ersten Minerals eine verhältnismäßig bedeutende Größe erreichen, ist es möglich, es durch seine Spaltbarkeit zu erkennen. Die einzelnen Flußspatindividuen sind, soweit man sehen kann, so klein, daß es nicht möglich ist, ihre Spaltbarkeit zu beobachten.

In Querschnitten zeigen die Schichten eine in hohem Grade variierende Structur; es ist überhaupt kaum möglich, zwei Stücke zu finden, die einigermaßen gleichartig sind. Im folgenden sollen einige Haupteigenschaften durchgegangen werden.

1) Was die Verteilung der beiden Mineralien anbelangt, gibt es alle möglichen Übergänge von solchen Schliffen, wo die Schichten ausschließlich aus Flußspat bestehen (Fig. 3), bis zu solchen, wo der Thomsenolith weit überwiegend ist (Fig. 6); der Flußspat fehlt niemals ganz und ist wohl im allgemeinen das vorherrschende der beiden Mineralien, sodaß der Thomsenolith nur einzelne schmale Bänder in demselben bildet (Fig. 8 und 10°, oder er bildet die innerste Schicht nächst den Thomsenolithkrystallen (Fig. 4, 5, 6 und 8). Die äußerste Schicht wird stets aus Flußspat gebildet, was vielleicht mehr scheinbar als wirklich ist, da man kaum in allen Fällen eine möglicherweise außerhalb desselben liegende Thomsenolithschicht von dem krystallisierten Thomsenolith, der später als die achatähnlichen Mineralien gebildet ist, unterscheiden könnte. Die beiden Mineralien wechseln in den äußeren Schichten ziemlich oft miteinander, wie man es in Fig. 8 sehen kann, wo sich drei dünne Thomsenolithschichten im äußeren Teile des Flußspats finden, und in Fig. 10, wo eine einzelne solche gefunden wird. In der Regel ist die Schichtdicke der Mineralien über eine größere Streeke in horizontaler Richtung sehr constant; jedoch kann man z. B. in Fig. 6 eine Schicht von Flußspat sehen, die an der linken Seite bedeutend

dicker ist als an der rechten, was damit in Verbindung steht, daß in dem Stücke, woraus der Schliff geschnitten ist, die achatähnliche Schicht in einem Teile überwiegend aus Flußspat, in einem anderen überwiegend aus Thomsenolith besteht. Ein seltener Fall ist es, daß eine Schicht, die in anderen Partien aus Flußspat besteht, auf einer größeren oder kleineren Strecke aus Thomsenolith zusammengesetzt ist, der an den Flußspat mit scharfer Grenze, ohne irgend einen Übergang stößt.

- 2) In nicht polarisiertem Lichte sieht man oft, daß die Schichten eine sehr regelmäßige und feine Structur besitzen. Oft ist diese überwiegend concentrisch, sodaß die ganze Masse fein geschichtet erscheint, was in mehreren der Figuren zu sehen ist. Wo diese Structur sehr dicht wird (Fig. 5 und 9), was oft der Fall ist, wenn die Schicht aus Flußspat besteht, wird der Schliff ziemlich undurchsichtig, und in solchen Fällen ist die Substanz makroskopisch von dunklerer brauner Farbe. Es ist nicht leicht zu bestimmen, wodurch diese concentrische Structur hervorgebracht wird; es sieht am ehesten so aus, als ob außerordentlich dünne Schichten einer fremden Substanz beigemischt wären, und diese wirken auch in einzelnen Fällen auf das polarisierte Licht ein. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß andererseits auch oft Schichten gefunden werden, die diese Streifung gar nicht besitzen, und die infolgedessen nur durch ihre ganz ebenen äußeren Grenzen kundgeben, daß sie den achatähnlichen Bildungen angehören.
- 3) Außer der besprochenen concentrischen Structur findet sich auch oft ein anderer, obgleich weniger ausgeprägter, radialer Bau, der meistens in der eigentümlichen Weise ausgebildet ist, daß von zahlreichen schwarzen Punkten, die ganz innen auf den Thomsenolithkrystallen sitzen (in den Fig. 3, 5 und 7 schwach sichtbar), büschelähnliche Massen aus feinen radialstehenden Fasern ausgehen. Bisweilen ist jedoch auch eine ausgeprägte radiale Structur weiter außen in den Schichten vorhanden, wie es in Fig. 7 und 9 gesehen wird; hier kann man auch sehen, wie die concentrische und die radiale Structur gleichzeitig auftreten.
- 4) Der Thomsenolith zeigt im polarisierten Licht meistens eine unregelmäßig körnige Structur, oft mit recht großen Individuen (Fig. 6), deren Begrenzung sich gar nicht nach der in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Structur richtet. Wo die innerste Schicht der achatähnlichen Bildungen aus Thomsenolith besteht, ist diese meistens mit denjenigen Krystallen, auf welchen sich die Schicht abgesetzt hat, parallel orientiert (Fig. 4, 6, 7 und 8); die ursprünglich scharfeckigen Krystalle sind in diesem Falle weitergewachsen, und haben während des Wachstums mehr oder weniger abgerundete Kanten und Ecken bekommen. In der Regel wird man jedoch in den Schliffen eine bestimmte Grenze zwischen dem krystallisierten und dem stalaktitischen Thomsenolith beobachten können, und bisweilen, wie in Fig. 6, wird der Gegensatz zwischen beiden noch

mehr dadurch hervorgehoben, daß der stalaktitische Thomsenolith dunkler ist, da er mit Einschlüssen ganz erfüllt ist.

- 5) Auch der Flußspat zeigt sich in polarisiertem Lichte oft doppeltbrechend, obgleich nur in geringem Grade. Doppeltbrechender Flußspat ist in den Fig. 4, 8 und 40 zu sehen; und meistens ist die Doppelbrechung auf einige der Schichten, die jedoch von den übrigen nicht scharf abgetrennt sind, beschränkt. In einzelnen Fällen ist es offenbar, daß die Doppelbrechung von Fremdkörpern herrührt; meistens ist es jedoch nicht möglich, die Anwesenheit solcher zu constatieren, und es ist dann wahrscheinlich, daß der Flußspat selbst optisch anomal ist. Eigentümlich ist es, daß das Vorzeichen der Doppelbrechung beinahe ebenso oft negativ (mit der größten Elasticitätsaxe senkrecht zu den Schichten), wie positiv ist.
- 6) Von Unregelmäßigkeiten in der Structur soll hier nur eine einzelne Erscheinung, die in Fig. 9 und 40 gesehen wird, hervorgehoben werden, nämlich eine unregelmäßig verlaufende Spalte, die der mittleren Thomsenolithschicht folgt, und die später mit Thomsenolith gefüllt worden ist, der wie die Individuen der achatähnlichen Schicht orientiert ist, weshalb die Spalte in polarisiertem Lichte nur sehr schwach hervortritt. Auch in anderen Schliffen sind ähnliche Verhältnisse, die mit einer Breccienbildung verbunden sind, beobachtet worden.
- 7) Noch ein eigentümliches Verhältnis muß hervorgehoben werden, nämlich dieses, daß es scheint, als ob in den äußeren Partien der achatähnlichen Schicht oft eine Neigung zu Krystallbildung vorhanden ist, wodurch die Grenze zwischen den verschiedenen Bildungen oft nicht ganz scharf ist, oder dieselben miteinander abwechseln können. In dem Schliffe, der in Fig. 9 und 40 abgebildet ist, sieht man, daß der Flußspat innerhalb des dünnen, doppelten Thomsenolithbandes in regelmäßigen Würfeln ausgebildet ist, die scheinbar durch dieses Band gewachsen sind und in der äußeren Begrenzung des Flußspats wiederkehren; in Fig. 40 ist etwas Ähnliches der Fall. In Fig. 6 ist eher das umgekehrte der Fall, was jedoch auf dem Bilde nicht deutlich hervortritt; hier haben sich auf der äußeren, eben verlaufenden Flußspatschicht einzeln kleine Thomsenolithkrystalle angesetzt, an welchem außen noch einmal eine dünne Schicht aus stalaktitischem Flußspat gebildet ist, wonach dann wieder krystallisierter Thomsenolith kommt.

Was die Bestimmung der beiden Mineralien anbelangt, muß das Folgende bemerkt werden. Schichten aus vollkommen einfachbrechendem Flußspat sind von Chr. Christensen¹) analysiert worden mit folgendem Resultat:

<sup>4)</sup> Medd. om Grönl. 1905, 32, 106.

Ca	47,72
Al	0,79
Mg	0,18
Na	1,42
F	47,81
$H_2O$	1,49
	99,41

Die Zahlen zeigen, daß wir es mit einem ziemlich reinen Flußspat zu tun haben; möglicherweise ist er mit wenig Thomsenolith gemischt. Die doppeltbrechenden Formen von Flußspat sind nicht analysiert worden; doch zeigt die Lichtbrechung, das specifische Gewicht und die Verhältnisse bei der Erwärmung, daß man es auch hier mit Flußspat zu tun hat, wenn er auch möglicherweise nicht ganz so rein wie der obenstehende ist.

Der Thomsenolith ist nicht analysiert worden, die verschiedenen physikalischen Eigenschaften erlauben aber auch hier eine sichere Bestimmung dieses Minerals. Vom Pachnolith kann er außer durch die Spaltbarkeit, die nur selten gesehen werden kann, durch den bedeutend kleineren Axenwinkel unterschieden werden. Für die erstgebildeten Schichten zeigt noch dazu der Umstand, daß sie optisch genau wie diejenigen Thomsenolithkrystalle, auf welchen sie gebildet sind, orientiert sind, daß sie aus diesem Minerale bestehen müssen.

Mit Ausnahme der oben in Absatz 7 beschriebenen Verhältnisse, die nur eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle für den Bau der achatähnlichen Schichten spielten, machen diese überall eine einzelne Generation aus; die Processe, die ihre Bildung veranlaßt haben, haben beinahe überall ohne Unterbrechung gewirkt. Nachdem die achatähnlichen Schichten gebildet waren, hat sich in den meisten Hohlräumen krystallinischer Thomsenolith abgesetzt, oft in der Form von sehr schönen und klaren Krystallen, die im Gegensatz zu anderen Thomsenolithkrystallen absolut farblos sind. Es ist niemals eine Spur von irgend einem anderen Mineral als Thomsenolith innerhalb der achatähnlichen Schichten gefunden worden.

Es wird aus dem oben Gesagten hervorgehen, daß in diesen Bildungen eine bestimmte Serie vorliegt, nämlich: 1) krystallinischer Thomsenolith, 2) achatähnlicher Flußspat und Thomsenolith und 3)krystallinischer Thomsenolith. Die drei Glieder sind so constant miteinander verknüpft, daß sie auch genetisch miteinander in Verbindung stehen müssen. Wie und warum diese Mineralien in dieser Weise abgesetzt sind, läßt sich schwierig genau erklären. Es ist z. B. nicht leicht, sich zu denken, warum diejenige Lösung, woraus die Mineralien gebildet sind, überall so beschaffen gewesen ist, daß

sie die Bestandteile gerade in der genannten Ordnung ausgeschieden hat, und noch mehr rätselhaft ist es, daß nur das mittlere Glied, nämlich dasjenige, das überwiegend aus Flußspat besteht, achatähnlich geworden ist, und daß dieses Mineral, mit ganz unbedeutenden Ausnahmen, nicht in krystallinischer Form abgesetzt worden ist.

Wie die achatähnlichen Schichten selbst gebildet worden sind, läßt sich hier kaum näher erörtern; sie sind wahrscheinlich in ihrer Bildungsweise so nahe mit dem echten Achat verwandt, daß jede Achattheorie notwendigerweise auch für die hier behandelten Mineralien gelten muß. Diejenige Eigenchaft, die als die wesentlichste bei der Achatstructur angesehen werden muß, und die diese bestimmt von der Tropfsteinstructur unterscheidet, ist, daß die einzelnen Schichten bei ihrer Bildung von der Schwere scheinbar nicht beeinflußt worden sind, indem sie sich nach allem, was man sehen kann, mit genau der gleichen Mächtigkeit um den ganzen Hohlraum herum fortsetzen. Nach der gewöhnlichen Theorie kommt diese Structur dadurch zustande, daß jede einzelne Schicht für sich abgesetzt ist, die eine innerhalb der anderen, dadurch, daß der Hohlraum abwechselnd leer und wassergefüllt gewesen ist.

Hiergegen hat R. E. Liesegang (Centralbl. f. Min. 1910, 593; 1911, 497 und 1912, 65) behauptet, daß der Achat auf einmal von gelartiger Kieselsäure gebildet sein sollte, und daß die Schichtung durch ein Diffusionsphänomen von außen entstanden wäre. Diese Theorie, die sich auf die Beobachtung stützt, daß man in Gelatine durch Fällung von verschiedenen chemischen Substanzen Ringsysteme hervorbringen kann, die eine gewisse äußere Ahnlichkeit mit denjenigen des Achats besitzen, ist für dieses Mineral aus mehreren Gründen äußerst unwahrscheinlich. Namentlich fordert die Theorie, daß in solchen Fällen, wo der Achat innerhalb einer Zone von Bergkrystallen abgesetzt ist, der Farbstoff dann wesentlich von den Spitzen derselben seinen Ursprung gehabt haben müßte, was wohl doch ganz unmöglich ist. Es gibt jedenfalls viele solcher Fälle, wo dünne Achatschichten zwischen zwei Schichten von Bergkrystallen abgesetzt sind, und dann ist der Achat doch ganz sicher als eine gleichmäßige Schicht um den ganzen Hohlraum herum gebildet worden; warum sollte dasselbe dann auch nicht überall der Fall sein? Eine ganz andere Sache ist es, daß man wohl kaum entscheiden kann, ob jede einzelne Schicht ursprünglich in amorpher oder in ihrer späteren, vollkommen krystallinischen Form gebildet ist; das Endresultat wird in beiden Fällen genau dasselbe werden können.

Unter der Voraussetzung, daß der Flußspat und der Thomsenolith in derselben Weise gebildet sind und eine solche intermittierende Wirksamkeit sich wohl am besten durch die Annahme von einer Nachbarschaft mit heißen Springquellen erklären läßt, darf man wohl annehmen, daß solche zu einer Zeit, wo die Kryolithmasse noch einen Teil ihrer ursprünglichen Wärme besessen hat, vorhanden gewesen sind.

Es ist unmöglich, etwas darüber zu sagen, von wo die recht große Menge von Kalk gekommen ist, die diese Bildungen veranlaßt hat. Wie das Resultat jetzt vorliegt, scheint es darauf zu deuten, daß eine Lösung von Fluorcalcium durch Spalten in den Kryolith eingedrungen ist und etwas von diesem aufgelöst hat, wodurch sie eine solche Zusammensetzung erreicht hat, daß sie Thomsenolith absetzen konnte. Später, als die Lösung durch Ausscheidung dieses Minerals wieder stark mit Fluorcalcium angereichert wurde, ist der achatähnliche Flußspat mit untergeordnetem Thomsenolith gebildet worden; zuletzt hat dann der Zugang von Fluorcalcium aufgehört, und es hat sich nun wieder krystallinischer Thomsenolith absetzen können, womit der ganze Proceß abgeschlossen war.

# XXXV. Über das Vorkommen von Turmalin auf den Fundkofel-Gängen.

Von

R. Canaval in Klagenfurt.

Das Erzvorkommen am Fundkofel bei Zwickenberg nächst Oberdrauburg in Kärnten habe ich 1899 im 25. Heft des Jahresbuches des naturhistorischen Landesmuseums von Kärnten (Ausz. diese Zeitschr. 35, 410) beschrieben.

Stelzner-Bergeat<sup>1</sup> hat nach dieser, den damaligen Stand der Aufschlüsse entsprechenden Beschreibung die Fundkofel-Gänge zu den goldführenden Arsenkiesgängen gestellt, eine Einreihung, welche den in der Zwischenzeit gemachten Erfahrungen vollkommen entspricht.

Nach einzelnen Erzproben, die pro t (1000 kg) ergaben:

2,2 g Au und 10,8 g Ag,  $8,4 \text{ g } Au \Rightarrow 35,6 \text{ g } Ag,$   $3,0 \text{ g } Au \Rightarrow 52,0 \text{ g } Ag,$ 

ist der Silbergehalt allerdings größer als der Goldgehalt: in reicheren Proben mit:

382,0 g Au und 86,0 g Ag, 214,0 g Au  $\Rightarrow$  34,0 g Ag, 194,0 g Au  $\Rightarrow$  86,0 g Ag,

überwiegt jedoch der Goldgehalt, und Schlitzproben, zu welchen in allen bisher aufgeschlossenen Erzmitteln gleich tiefe Schlitze in 1 m Abstand voneinander ausgehauen wurden, ergaben als wahrscheinlichsten Durchschnittsgehalt:

14,7 g Au und 6,6 g Ag pro t.

Die Erze sind teils Gangquarze mit 37 g Au und 3 g Ag pro t, teils Gangschiefer, sericitisierte Glimmer- und Hornblendeschiefer mit: 6 g Au und 3 g Ag pro t.

<sup>1)</sup> Die Erzlagerstätten. Leipzig 4904-4906, S. 624.

Da nach den bisherigen Ermittelungen  $35\%_0$  der Gangfüllung auf Gangquarze und  $65\%_0$  auf Gangschiefer entfallen, würden diese Zahlen zwar für einen etwas höheren Durchschnittsgehalt,

und zwar 16,8 g Au und 7,7 g Ag,

jedoch für ungefähr dasselbe Verhältnis zwischen Gold und Silber (2,18 statt 2,23) sprechen.

Bei der nassen Aufbereitung lieferten die Gangquarze 3,59% Kernschlich mit 624 g Au pro t und die Gangschiefer 4,92% Kernschlich mit 108 g Au pro t.

Die Schliche bestanden fast ganz aus Arsenkies.

Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Vorkommens, welche in Kürze von Herrn F. W. Penny eingehend beschrieben werden sollen, sind in ihren Einzelheiten ziemlich verwickelt, im großen und ganzen jedoch recht einfach.

Granat-Glimmerschiefer und in diesen eingeschaltete, zum Teil sehr mächtige Linsen von Hornblendeschiefer bilden einen nördlich verflächenden Schichtencomplex, welcher von ostwestlich streichenden und steilstehenden Klüften durchsetzt wird, die ab und zu von einem dunklen porphyrischen Gestein erfüllt sind. Diese Klüfte schleppen sich an den Contacten der Hornblendeschiefer mit dem Granat-Glimmerschiefer und geben dann zur Ausbildung von Erzmitteln Veranlassung, welche hauptsächlich aus Quarz mit Imprägnationen von Arsenkies, Pyrit und Freigold bestehen. Besonders deutlich sind die Klüfte in der westlichen Ausrichtung des Oberbaues (1185 m) zu übersehen, wo sie im graphitischen Glimmerschiefer aufsetzen und zwar Porphyr, jedoch nur sehr absätzige, schmale und daher unbauwürdige Erzmittel enthalten. Ganz analoge Erscheinungen wie die westliche Ausrichtung des Oberbaues bietet auch der Funder-Stollen (4282 m). Die Spitzen von zwei Hornblendeschiefer-Linsen reichen etwas über den Horizont dieses Einbaues und führen dort, wo die Gangklüfte passieren, Erze, die zum Teil auch von den Alten abgebaut wurden.

Sehr charakteristisch ist endlich das Bild des im Horizont des Unterbaues (1116 m) aufgeschlossenen sogenannten Saubach-Ganges: eine dürre, ab und zu Porphyr führende Kluft im Glimmerschiefer, welche voraussichtlich erst 50 m unter der Unterbausohle in den Hornblendeschiefer treten, sich dann nach einem Contacte fortschleppen und hierbei veredeln wird. Die Kluft bewirkte eine geringe Imprägnation des von ihr durchsetzten Glimmerschiefers mit Arsenkies und beißt daher auch im Saubach-Graben als schwache Brante mit ca. 2 g Au pro t aus.

Für die Annahme einer Schleppung der Klüfte an den Contacten sprechen insbesondere zwei Umstände: Die Richtung und Lage der Klüfte ist im Glimmerschiefer eine andere als die Richtung und Lage der an den Contacten entwickelten Gänge, und die Klüfte springen an einzelnen Punkten von einem tieferen Contact auf einen höheren über, wobei sie den Hornblendeschiefer durchsetzen.

Die Kluft, welche im Oberbau östlich von der SW—NO streichenden Hauptwerfung am Liegendcontact eines mächtigen Hornblendeschiefermittels sich fortzog und hier den sogenannten Hauptgang bildete, geht westlich von dieser Verwerfung auf den Hangendcontact über und gabelt sich dann in ein Hangend- und ein Liegendtrum. In der Strecke, die zur Ausrichtung der Hauptverwerfung betrieben wurde, ist deutlich zu sehen, wie die Kluft den Hornblendeschiefer durchsetzt, verändert und mit Kiesen imprägniert.

Nach Westen scheint die Anzahl der Porphyrklüfte und mit diesen auch die Zahl der erzführenden Gänge zuzunehmen.

Östlich von der Hauptverwerfung ist im Oberbau nur das Erzmittel des Hauptganges bekannt, wogegen westlich von der Verwerfung bisher drei Erzmittel: auf den beiden Trümmern des Hauptganges und auf dem hiervon ganz getrennten Liegendgang abgequert wurden.

Nordwestlich vom Fundkofel liegt die große Gneißmasse des Mauerecks, welche an mehreren Punkten von granitischen Apophysen durchsetzt wird. Eine besonders hübsche, vorwiegend aus Quarz bestehende derartige Apophyse tritt im Granat-Glimmerschiefer hinter der Wallner-Säge im Saubach-Graben auf. Da außerdem in der flach ansteigenden Talung nächst der Wallner-Säge und dann weiterhin im Saubach-Graben selbst, östlich vom Schmaß-Kofel, Porphyritgänge durchgehen, liegt westlich vom Fundkofel zweifellos ein Gebiet größerer eruptiver Tätigkeit, mit welcher auch eine intensivere Erzbildung zusammenhängen kann.

Das reichste bisher bekannt gewordene Erzmittel mit einem Durchschnittsgehalt von 24,8 Au und 9,4 g Ag pro t ist jenes, welches der Nordwestschlag am Unterbau in einer mittleren Mächtigkeit von 0,76 m auf 78 m streichende Länge und 23 m flache Höhe aufschloß, und welches noch unter die Sohle des Unterbaues, auf der es seine größte Mächtigkeit erreichte, niedersetzt. Dem Verflächen nach wurde dieses, von einer schmalen Porphyrkluft begleitete Erzmittel mit dem Aufbruch verfolgt, der vom Unter- zum Oberbau vorgetrieben worden ist.

Das Mittel führt anfänglich reiche Gangquarze und Gangschiefer, welche Granat-Glimmerschiefer als Liegendes und Hornblendeschiefer als Hangendes haben, dann vom 23. bis zum 57. m gebleichten Hornblendeschiefer mit schwacher Kiesimprägnation, der im Hangenden und Liegenden von Hornblendeschiefer begleitet wird. Weiter hinauf verliert sich die Porphyrkluft und mit einem Querschlag in der Höhe des Oberbaues hat man an Stelle des gebleichten Hornblendeschiefers im Granat-Glimmerschiefer eingelagert

eine schwarze Gesteinsmasse überbrochen, die von unregelmäßigen Trümern durchsetzt wird.

In die östliche Fortsetzung dieser, ungefähr 1 m niächtigen Masse fällt im Oberbauhorizont der Quarz und Braunspat führende Gang, welcher bei Ausrichtung der Hauptverwerfung nach NW verquert worden ist.

Wie das Mikroskop lehrt, besteht die schwarze Gesteinsmasse fast ganz aus Turmalin.

Der Turmalin bildet schmale, bis 0,2 mm breite, an den Enden in der Regel zugespitzte, blaß rauchgraue bis blaß nelkenbraune, parallel auslöschende Säulchen, welche sich durch starken Dichroïsmus:  $\omega$  dunkel bläulichschwarz bis dunkel nelkenbraun, & blaß orangegelb bis blaß gelblichbraun auszeichnen. Das Mineral kann durch Verwaschen des gesiebten Gesteinspulvers auf einer Saxe recht gut isoliert werden. Es schmilzt vor dem Lötrohr auf Kohle unter Aufblähen zu einer dunkelgrauen, schlackigen Masse und gibt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett, sowie eine durch Eisen gefärbte Perle. Mikrochemisch waren nach Aufschließen mit PbO neben Ka noch Mg, Ca und Na nachweisbar. Gegenüber dem nicht unerheblichen Ka-Gehalt ist jener an Na gering und nur mit frisch destillierter Kieselfluorwasserstoffsäure zu erkennen. Durch Flammenfärbung ließ sich das Vorhandensein von Li und B constatieren. Die Reaction auf B gelang besonders gut bei folgendem Vorgang: Das feingeriebene Mineral wird zu 1 mit feingepulvertem Bergkrystall, dann im Verhältnis 4:1 mit PbO vermengt, auf einem Aluminiumlöffel in einer rein blauen Lötrohrslamme zu Kügelchen von 3 bis 3,5 mm Durchmesser eingeschmolzen und die Schmelze hierbei, um alles aufzulösen, ungefähr 10 Minuten lang im Fluß erhalten. Zwei solche Kügelchen werden pulverisiert, mit Schwefelsäure versetzt und dann solange erwärmt, bis der größte Teil der Schwefelsäure verraucht ist. Man versetzt dann die noch warme Lösung mit einem Gemenge von ungefähr gleichen Teilen Methylalkohol und Schwefelsäure, bringt das Schälchen über die herabgedrehte Lampe und zündet die Dämpfe an. Es entsteht eine kräftig grüne Flamme.

Mit dem Turmalin ist in sehr geringer Menge noch ein schwarzes, magnetisches, in HCl lösliches Eisenerz und in größerer Pyrit verbunden.

Die Füllung der Trümer, welche die schwarze Gesteinsmasse durchsetzen, besteht aus Plagioklas, Quarz, Turmalin, Glimmer, Zoisit, Calcit und Kiesen.

Der Plagioklas tritt in Körnern auf, welche eine Größe bis zu 3 mm erreichen und zum Teil recht deutliche Anzeichen deformierend wirkender Kräfte erkennen lassen. Die Zwillingslamellen sind ab und zu verbogen, und manche Körner werden von unregelmäßigen Klüften durchsetzt, welche später zwar ausheilten, gewisse Störungen im optischen Verhalten aber übrig ließen. In einem hierhergehörigen Falle sind zwei solche Klüfte zu erkennen, welche aufeinander ungefähr senkrecht stehen. Die eine Kluft

erscheint schon im gewöhnlichen Licht, wogegen die andere erst zwischen gekreuzten Nicols bemerklich wird und sich dann, wie ein lichter Faden auf dunklem Grunde ausnimmt.

Der Plagioklas ist nach den Auslöschungsschiefen, welche an Spaltblättehen nach P und M gemessen wurden, sowie nach seinem chemischen Verhalten als Albit anzusprechen.

Die Grenzen benachbarter Plagioklaskörner sind zum Teil recht scharf und dann in der Regel tief aus- und eingebuchtet, zum Teil durch schmale Schnüre kleiner Quarzkörner charakterisiert. Solche Körner kommen häufig auch im Innern der Plagioklase vor und treten dann oft so reichlich auf, daß die Plagioklassubstanz fast ganz von Quarz ersetzt wird.

Der Glimmer ist zum Teil Muscovit, zum Teil entfärbter oder chloritisierter Biotit. Der Muscovit zeichnet sich durch das Fehlen von Einschlüssen und einen großen Axenwinkel, der gebleichte Biotit dagegen durch das reichliche Auftreten von Sagenit aus. Chloritisierter Biotit ist in sehr geringer Menge vorhanden und gleicht dort, wo er stärkere Absorptionsunterschiede erkennen läßt, ganz dem Vermiculit des Kiesvorkommens von Kallwang 1/2. Die drei Glimmer sind auch, von Turmalinsäulchen und sparsamen Zoisitkörnern begleitet, als Einschlüsse im Albit beobachtet worden.

Calcit, der sich in feiner Verteilung in manchen Albitdurchschnitten ansiedelte, erfüllt hauptsächlich Querklüfte, welche das Gestein und die Trümer durchsetzen und die mit gut ausgesprochenen Verschiebungen zusammenhängen.

Die Kiese werden durch Pyrit, Kupferkies und Arsenkies vertreten. Da Turmalin in ihnen eingelagert ist, sind sie erst nach der Bildung desselben sedimentiert worden.

Die Turmalinsäulchen der Gesteinsmasse stellten sich in ähnlicher Weise wie dies weiter unten geschildert werden soll, einer gewissen Fläche parallel. Die Structur erinnert daher an jene eines krystallinischen Schiefers. In den die Gesteinsmasse durchsetzenden Trümern dagegen verrät die Stellung der Turmalinsäulchen eine Art Krustenstructur. Sie sind hier und da fächerförmig angeordnet und in zwei schmalen Klüften, welche die Schieferung unter spitzen Winkeln verqueren, stellten sie sich senkrecht zur Kluftrichtung

In fast gleicher Ausbildungsweise wie im Aufbruch wurde im Vorjahre (1911) Turmalin auch neben einem Erzgang aufgefunden.

Zur Abquerung der Porphyrklüfte sind am Unterbau zwei Südschläge betrieben worden, einer nächst dem Aufbruch zum Oberbau und ein zweiter 400 m westlich davon. Der zweite Südschlag überfuhr im Liegenden des mit dem Aufbruch verfolgten Erzmittels zwei Klüfte, die erste im 15., die

<sup>4)</sup> Vergl. R. Canaval, Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark 1894, S. 38. Ausz. diese Zeitschr. 29, 165.

zweite im 35. m. Die Kluft im 35. m wurde am Hangendcontact einer 2 m mächtigen Einlagerung von Granat-Glimmerschiefer in Hornblendeschiefer angetroffen und dann nach Westen verfolgt. Sie durchsetzte die Glimmerschiefer-Einlagerung und zog sich dann am Liegendcontact derselben fort.

Die Gangfüllung im Hangenden des schmalen, unter 600 nach Norden einfallenden Porphyrbandes bestand nun zum Teil aus Arsenkies und freigoldführendem Gangquarz, zum Teil aus Gangschiefer, der mit Arsenkies imprägniert ist. Verbunden mit dem Gangschiefer trat vorübergehend, d. i. auf eine streichende Länge von ungefähr 8 m sehr reichlich Turmalin auf, und zwar nur an der Hangendbegrenzung der Gangfüllung. Gangschiefer aus dieser turmalinführenden Partie läßt unter dem Mikroskop erkennen: große, farblose Glimmerblättchen, Quarze, trübe, bräunliche Carbonatkörner, Chlorit, Turmalin, Sericit und Arsenkies. Die großen, farblosen Glimmerblättchen können als entfärbter und veränderter, aus dem Nebengestein stammender Glimmer angesprochen werden, der zum Teil noch die ursprüngliche Structur erkennen läßt, zum Teil aber in eine feinschuppige Masse umgesetzt wurde, welche hauptsächlich aus Sericit und Quarz zu bestehen scheint. Wo die ursprüngliche Structur erhalten blieb und lebhafte Interferenzfarben vorwalten, lassen sich oft Verquetschungen und Deformationen der Glimmerblättchen erkennen.

Bei der Veränderung des Glimmers hat sich sehr reichlich Rutil ausgeschieden und etwas minder häufig Zoisit in kleinen, farblosen Körnern angesiedelt. Der Quarz bildet zum Teil unregelmäßig contourierte, oft stark undulös auslöschende Einsprenglinge in der feinschuppigen, aus Sericit und Quarz bestehenden Masse, zum Teil mit Carbonatkörnern und Chlorit verwachsene Partien. Die letzteren bauen sich aus größeren Quarzindividuen auf, welche nicht selten krystallographisch umschrieben sind und dann auch einheitlich auslöschen. Die Art der Umgrenzung, welche auf Querund Längsschnitte von Quarzkrystallen schließen läßt, die kleinen Fluidaleinschlüsse, welche oft so massenhaft vorkommen, daß manche Durchschnitte nur mehr schwach pellucid sind, endlich die Verwachsung mit Carbonatkörnern und Chlorit erinnern an echte Gangquarze.

Die Carbonatkörner, welche häufig sechsseitige Quarzdurchschnitte umschließen, besitzen eine schwach bräunliche Farbe und lassen unter dem Mikroskop keine Zwillingsstreifung erkennen. Sie brausen mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt ziemlich stark auf und reagieren kräftig auf Mg, Fe und Ca, wogegen Mn auch mit Hilfe des von Schoorl<sup>1</sup>) angegebenen Verfahrens nicht aufzufinden war.

Der Chlorit ist lichtgrasgrün gefärbt und durch tiefblaue Polarisations-

<sup>4)</sup> Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Wiesbaden 1909, S. 109.

farben ausgezeichnet. Er läßt eine radialschuppige Gruppierung erkennen, sodaß man zwischen + Nicols ab und zu ein deutliches Interferenzkreuz sieht.

Der Turmalin ist in gleicher Weise wie in dem oben beschriebenen Gestein ausgebildet. Er tritt anfänglich nur sporadisch auf, häuft sich dann aber am Hangendcontact so an, daß er hier fast alle anderen Componenten verdrängt. Die Turmalinsäulchen werden in der Regel von einer feinschuppigen, aus Quarz und Sericit bestehenden Masse umgeben, durchdringen aber auch veränderte, durch das reichliche Auftreten von Rutil charakterisierte, aus dem Nebengestein stammende Glimmerblättchen. Die Säulchen haben sich nach einer Fläche anzuordnen gesucht, welche im großen ungefähr der Gangfläche entspricht. Ein Teil davon liegt horizontal, bezw. diagonal, ein Teil steht vertical. Im Dünnschliff verhalten sich die Säulchen in diagonaler Stellung ähnlich kurzen, horizontal liegenden, sodaß alle Säulchen horizontal oder vertical zu stehen scheinen. Wo die Säulchen veränderte Glimmerblättchen treffen, gehen sie, ohne in ihrer Lage gestört zu werden, durch dieselben hindurch.

Zur Zeit der Bildung des Turmalins muß sich der Glimmer daher in einem Zustand befunden haben, welcher den wachsenden Turmalinkrystallen kein besonderes Hindernis entgegenstellte. Ähnlich dem Turmalin haben sich auch Kryställchen von Pyrit und Arsenkies im Glimmer eingenistet.

In der oben erwähnten Mitteilung über das Erzvorkommen am Fundkofel ist hervorgehoben worden, daß die Gangfüllung, »in der neben den Kiesen auch noch Turmalin, Rutil und Plagioklas auftreten«, an gewisse eruptive Quarzgänge erinnere.

Da nun die Fundkofelgänge nicht nur Turmalin, sondern auch chromhaltigen Glimmer führen<sup>1</sup>), liegen hier paragenetische Verhältnisse vor, wie sich solche bei zahlreichen alpinen Vorkommen nachweisen lassen.

Ich habe, hinsichtlich dieser Vorkommen, die Vermutung ausgesprochen 2), daß bei ihrer Bildung Lösungen tätig gewesen sind, die von einem granitischen Lakkolithen ausgingen oder mit granitischen Nachschüben zusammenhingen, und glaube, daß auch die im vorstehenden mitgeteilten Beobachtungen für diese Anschauung sprechen.

<sup>4)</sup> Vergl. R. Canaval, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1908, S. 481.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. prakt. Geologie 1908, S. 483.

## XXXVI. Auszüge.

1. O. Stutzer (früher in Freiberg i. Sa., jetzt in Katanga): Die contact-metamorphen Kupfererzlagerstätten von White Horse in Yukon (Canada) (Zeitschr. f. prakt. Geol. usw. 1909, 17, 116—121).

In der Contactzone eines Quarz-Diorites gegen einen devonischen Kalkstein treten körnig-krystalline Contactmineralien wie Granat, Pyroxen, Wollastonit auf und mit ihnen zusammen die Kupfererze, die teils viel, teils wenig Magnetit führen. Die Lagerstätten sind unregelmäßig gestaltet. Sie enthalten als Erze Magnetit und Bornit, seltener Kupferkies, Eisenglanz, Molybdänglanz, Malachit und Kupferlasur, als Gangart Diopsid, Granat, Wollastonit, grüne Hornblende, Chlorit, Quarz, Calcit. Der Metallgehalt der Lagerstätte soll magmatischer Herkunft sein.

Ref.: E. Kaiser.

2. F. Cornu (in Leoben †): Zur Paragenesis des Phönicits von Beresowsk (Ebenda 144).

Mit dem Phönicit zusammen tritt auch Fuchsit auf.

Ref.: E. Kaiser.

3. Otto v. Keyserling (in Argentinien): Argentinische Wolframlagerstätten (Ebenda 156-165).

Wolframerze kommen vor in der Provinz San Luis: Minas San Roman und Puntana bei La Carolina, Depart. Pringles; Mina Los Condores bei der Station Concoran der Andinobahn. Sie sollen außerdem in der Provinz Cordoba an verschiedenen Punkten gefunden sein. Die Wolframerze treten auf Gängen sowohl in den Sedimenten als auch in Granit auf und sind gebunden an die Contactzonen beider. Neben Wolframit tritt Scheelit in geringer Menge krystallisiert auf, secundär Wolframocker. Als Begleiter treten auf: Eisen- und Kupfermineralien, selten Apatit, Molybdänglanz und -ocker, Topas, Fluorit, Bleiglanz, überall Glimmer. Turmalin fehlt nicht. Auf die specielle Beschreibung der Lagerstätten muß verwiesen werden.

Ref.: E. Kaiser.

4. M. Lazarevič (in Leoben): Neue Beobachtungen über die Enargit-Covellin-Lagerstätte von Bor und verwandte Vorkommen (Ebenda 177 bis 179).

Lagerstätte Bor: Anschließend an die früheren Mitteilungen (zusammen mit

F. Cornu †), Ausz. diese Zeitschr. 1911, 49, 501, gibt Verf. weitere Daten, in denen er auf die Paragenesis des Vorkommens hinweist. Brochantit bildet colloid traubenförmige, apfelgrüne Überzüge. Boothit ist identisch mit dem früher als »Pisanit« bezeichneten Mineral.

Pyrit überwiegt quantitativ den Covellin und Enargit. Es kommt kein Bornit, kein Kupferkies vor, dagegen tritt auf der unweit gelegenen Lagerstätte vom Veliki-Tunnel Bornit in feinen Adern im Pyrit wie Covellin auf.

Ref.: E. Kaiser.

5. W. Hotz (in Berlin): Die Erzlagerstätten im östlichen Altai- und im Alatau-Gebirge (Westsibirien) (Zeitschr. f. prakt. Geol. usw. 1909, 17, 263—270).

Verf. gibt eine Übersicht über die Literatur des angegebenen Gebietes, sowie einen Überblick über die auftretenden Erze, wobei manche Einzelangabe über Fundort und Vorkommen von allgemeinerem mineralogischen Interesse ist.

Ref.: E. Kaiser.

6. C. Schmidt und J. H. Verloop (in Basel): Notiz über die Lagerstätte von Kobalt- und Nickelerzen bei Schladming in Steiermark (Ebenda 271—275).

Vorkommen in altkrystallinen Schiefern, in dessen Gneißen lagerartig die Erze auftreten als Fahlbänder oder »Branden«. Hierin treten mit Ankerit verbunden Rotnickelkies, Chloantit, Gersdorffit, Smaltit und als Begleiter gediegen Wismut und Arsen, Arsenkies und Löllingit auf.

Ref.: E. Kaiser.

7. K. A. Redlich (in Leoben): Die Typen der Magnesitlagerstätten (Ebenda 300-310).

Typus Hall (Tirol). Im Anhydrit der Salzlagerstätten treten sowohl pinolitische Massen wie völlig ausgebildete Krystalle auf.

Typus Kraubat. Gangausfüllungen von Magnesit im Serpentin wie im Peridotit. Er ist hier gebunden an den Umwandlungsvorgang, der neben Serpentin Magnesit lieferte, wie auch andere Neubildungen. An der sogenannten »Gulsen« am linken Murufer bildet er dichte erdige Massen, oft ganz weich und plastisch als typisches Gel, begleitet von Opal, Pikrolith, Webskyit und Gymnit, endlich von Aragonit.

Typus Greiner. Rhomboëder in Talk bezw. Chloritschiefer in der äußeren Zone eines Serpentinstockes. Bildung durch Umkrystallisierung.

Typus Veitsch. Krystallinische Magnesite in älteren Glimmerschiefern, hauptsächlich metamorphe Lager nach Kalk, zum Teil epigenetisch, concordant Schiefern eingeschaltet.

Ref.: E. Kaiser.

S. E. Michaelis (in Buenos Aires): Die Bleierzgänge von Mahuida in Argentinien (Ebenda 443-419).

Die erzführenden Gänge durchsetzen den »Hauptsandstein und Schiefer-Mergelschichten, sowie die Andesitdecke, nicht aber die basaltischen Gesteine«. Die Gangfüllung wechselt nach dem Nebengestein. Als Gangart tritt im Hauptsandstein weißer grobkrystalliner Baryt auf, der im Andesit fehlt. Das Bleierz ist im Andesit derber als im Sandstein.

- 9. Müller-Herrings (in ?): Magneteisenerz in Süd-Sumatra (Zeitschr. f. prakt. Geol. usw. 4909, 17, 498—499).
- J. Elbert (in Frankfurt a. Main): Magnet- und Roteisenerzvorkommen in Süd-Sumatra (Ebenda 509-513).

In der Ranggalsgebirgsgruppe nordöstlich von Telok-betong treten steile, geschichtete Magnetitlager auf. Das Erz ist dicht bis feinkörnig, mit Magnetitkrystallen in Hohlräumen.

Ebenfalls in Glimmerschiefern liegen Roteisenerzlager, meist in radialstrahligen, bisweilen eckig abgerundeten, jedoch fest verwachsenen Aggregaten.

Ein zweites Magnetitlager tritt im Way-waya-Erzfeld, südwestlich von Gunung Sugih auf; es ist nur infolge starker Zerklüftung stärker umgewandelt, wie das vorher erwähnte Vorkommen.

Ref.: E. Kaiser.

10. F. W. H. Adam (in San Piero in Campo, Elba): Die Pegmatitgänge von San Piero in Campo auf Elba (Ebenda 499-500).

Verf. gibt eine Zusammenstellung des Auftretens des bekannten Mineralvorkommens und zählt die paragenetischen Verhältnisse auf, die auszugsweise nicht wiedergegeben werden können.

Ref.: E. Kaiser.

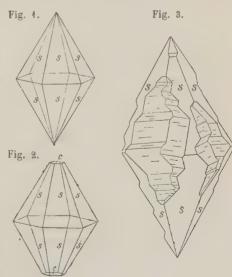
11. Fr. Freise (in ?): Die Monazitseifen im Grenzgebiete der brasiliauischen Staaten Minas Geraës und Espirito Santo, speciell im Gebiete des Musiahé- und Pomba-Flusses (Ebenda 514—522).

Die Arbeit enthält neben technisch-statistischen und wirtschaftlichen Details einen Überblick über die Verbreitung des Monazits, über sein geologisches Auftreten und seine Begleiter.

Ref.: E. Kaiser.

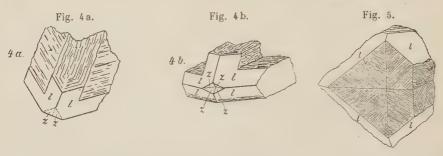
12. Fr. Schöndorf (in Hannover) und R. Schroeder (in Heidelberg): Über Markasit von Hannover und Osnabrück (2. Jahresber. niedersächs. geol. Ver. Hannover 1909, 132—139. Mit Fig. 4. Fig. 3.

1. Markasit von Hüggel bei Osnabrück. Die Krystalle finden sich eingelagert in einem Mergel im sogenannten Eisernen Hut eines metasomatischen Spateisensteinlagers. Die Messung ergab das hexagonale System und die Form  $s = 20 \{20\overline{2}1\}$  (Fig. 1 and 2). Für letztere im Mittel  $\rho = 62^{\circ}19'$ ; berechnet für (Magnetkies) e = 620 18'. Die Analyse von Prof. M. Dittrich, Heidelberg, ergab: Fe 47,22, S 52,61  $^{0}/_{0}$  entsprechend FeS2. Es sind daher die Krystalle als Pseudomorphosen von Markasit nach Magnetkies anzusehen, wie solche bereits von Breithaupt und Blum beschrieben sind. Die



meisten Krystalle zeigen Vertiefungen, deren Seiten von s-Flächen in oscillatorischer Combination begrenzt sind. Die Vertiefungen sind wohl als verursacht durch das Wachsen im widerstehenden Mittel aufzufassen. Ein Beispiel zeigt Fig. 3. Größe der Krystalle bis 10 mm.

2. Markasit von Misburg bei Hannover findet sich mit Pyrit eingelagert in einem Mergel der oberen Kreide. Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingsebene  $m=\infty$  (110) in verschiedener Ausbildung meist nach dem Typus



des sogenannten Speerkieses. Die Krystalle zeigen fast durchweg ein Zurückbleiben der Ecken und Kanten, an deren Stelle Flächen mit Felderteilung und Streifung, entsprechend der Zwillingsbildung (Fig. 4 und 5), wahrscheinlich verursacht durch das Wachsen im widerstehenden Mittel. Größe der Krystalle bis 4 cm. Vorherrschende Formen:  $l=04\{011\},\ z=0\frac{1}{2}\{012\}.$ 

Ref.: R. Schroeder.

13. M. Seebach (in Heidelberg): Über das Manganbergwerk im Mausbachtal bei Heidelberg, ein Beitrag zur Kenntnis des Oberrotliegenden in der Umgebung Heidelbergs (Bericht über die 42. Versammlung des Oberrhein. geolog. Vereins zu Heidelberg, Frühjahr 1909, 112—115. Mit 1 Textfig.).

Auf der alten Abrasionsfläche des Granits liegt eine Granitarkose des Unterrotliegenden mit stellenweise dolomitischen Einlagerungen; darüber liegen sandige dolomitische Gesteine, über diesen wieder eine Arkose, die ärmer an Porphyrfragmenten ist als die erste. Bei den Dolomiten handelt es sich anscheinend um eine linsenförmige Einlagerung. Über der letzten Arkose folgen Zechsteindolomite mit Nestern von erdigem Manganmulm. Anscheinend ist die Bildung der Manganerze von den Schichtflächen und Klüften des Dolomits ausgegangen, wobei Metasomatose eine Hauptrolle spielte.

Ref.: V. Dürrfeld.

# 14. W. Salomon (in Heidelberg): Asphaltgänge im Quarzporphyr von Dossenheim bei Heidelberg (Ebenda 116—123).

Auf Spalten im Porphyr, deren Wände mit feinen Bergkrystallen besetzt sind, tritt ein schwarzer, muschelig brechender Asphalt auf. Über die Herkunft des Asphalts äußert sich Verf. vorsichtig; beim Vergleich mit sämtlichen rechtscheinischen Vorkommen der weiteren Umgebung Heidelbergs hält er ein thermales Aufsteigen von Kohlenwasserstoffen im Tertiär auf Spalten des Gebirges nicht für unwahrscheinlich. Die chemische Untersuchung, von Herrn Ebler in Heidelberg ausgeführt, liefert keinen ausdrücklichen Beweis für rein organische

Entstehung; optisch active Substanzen waren nicht nachweisbar. Die Resultate der chemischen Analyse sind:

I. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

1)  $77,8\,^{0}/_{0}$  C 2)  $79,8\,^{0}/_{0}$  C 3)  $77,8\,^{0}/_{0}$  C 7,8 H 7,7 H 8,0 H 1,0 Asche

II. Stickstoffbestimmung.

1) 2,40/0 N, 2) Keine ablesbare Menge N, 3) 2,70/0 N

III. Schwefelbestimmung.

1)  $2,2^{0}/_{0}$  S 2)  $2,8^{0}/_{0}$  S

Ref.: V. Dürrfeld.

15. V. Dürrfeld (in Straßburg i./Els.): Über die Krystallform des Lautits (Mitteilung. der Geolog. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen 1909, 7, 121 bis 126).

Die Stufe stammt wahrscheinlich von der Grube »Gabe Gottes« im Rauental bei Markirch. In einer Druse im Arsen mit eingesprengtem Fahlerz sitzt ein 5 mm großer Krystall von Lautit. Eigenschaften des Lautits: Rhombisch, isomorph mit Markasit: a:b:c=0,69124:1:1,0452. Folgende Formen wurden beobachtet:  $c\{004\}$ ,  $o\{230\}$ ,  $e\{104\}$ ,  $f\{305\}$ ,  $\mathcal{P}\{032\}$ ,  $x\{221\}$ ,  $t\{10.10.13\}$ ,  $n\{321\}$ ,  $r\{624\}$ ,  $t\{323\}$ ,  $t\{15.10.8\}$ ,  $v\{444\}$ ,  $s\{50.45.32\}$ ,  $w\{122\}$ ,  $g\{232\}$ ,  $t\{243\}$ ,  $t\{9.30.20\}$ ,  $u\{6.10.9\}$ ,  $\varphi\{3.30.10\}$ . Der Krystall ist tafelförmig nach der Basis und nach der Brachyaxe gestreckt. Durchkreuzungszwillinge und -drillinge nach dem Prisma  $\{140\}$ . Spaltbarkeit nach  $e\{004\}$  gut, wenig gut nach  $\{024\}$ , schlecht nach  $\{041\}$ . Spec. Gewicht  $\{4,53\}$  bei  $\{480\}$ . Härte: 3-3,5. Farbe: lichtstahlgrau mit einem Stich ins Rötliche. Metallglanz. In rauchender Salpetersäure leicht löslich. In einer Tabelle sind die krystallographischen Elemente des Lautits mit denen der anderen Glieder der Markasit-Arsenkiesgruppe zusammengestellt.

16. F. Cornu († in Leoben): Die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 4, 15—18).

Derselbe: Hydrogele des Mineralreichs in den Gruppen der Elemente, Sulfide und Haloidsalze (Ebenda 187—188).

Ausgehend von der Entdeckung der Colloidnatur der Ilsemannitlösung  $(Mo_3O_8+xH_2O)$  kam Cornu zur Erkenntnis, daß Colloide im Mineralreiche weit verbreitet seien. Eine vorläufige Zusammenstellung läßt folgende Minerale als (sichere oder doch wahrscheinliche) Colloide erscheinen:

- 4. Elemente: Gewisse Modificationen des Kohlenstoffes (Anthracit), colloidaler Schwefel aus Schwefelquellen, colloidales Gold und Silber (»Gilben« und »Bräunen«).
- 2. Sulfide: Silberschwärze  $(Ag_2S)$ , pulveriger Greenockit (CdS), amorphes schwarzes Quecksilbersulfid (HgS), erdiges Kupferindig (CuS), Arsentrisulfid in Opal  $(As_2S_3)$ , rotes Antimontrisulfid (\*Metastibnit\*)  $Sb_2S_3$ .
- 3. Hydroxyde: Bauxit, Stilpnosiderit  $(2Fe_2O_3.3H_2O)$ , Opal, Psilomelan

- und seine Varietäten (typische Adsorptionsverbindungen!) und Wad, Ilsemannit ( $Mo_3O_8 + xH_2O$ ).
- 4. Carbonate: basisches Zinkcarbonat?, Baudisserit (MgCO3)?
- 5. Silicate: Unter den (wasserhaltigen) Silicaten unterscheidet Cornu folgende Gruppen:
  - a) Chrysokollgruppe: Chrysokoll, Kupferpecherz.
  - b) Gymnitgruppe: Gymnit, Kerolith, Saponit und Verwandte, Webskyit, Chlorophäit und Nigrescit.
  - c) Gruppe des Plombierites ( $CaSiO_3 + xH_2O$ ).
  - d) Gruppe der Thonerdekieselsäuregele, hierher sowohl Producte der normalen Verwitterung der Silicate, als auch Bildungen der Oxydationszone der Erzlagerstätten und Thermalabsätze.
  - e) Gruppe der Metalloxydkieselsäuregele: Bergseife, Bolus, Theratolith (vorwiegend Fe-Al-Silicate); Hisingerit, Graminit, Pinguit (Fe-Silicate).
- 6. Phosphate: Delvauxit, Diadochit (zum Teil), Variscit (zum Teil), Evansit, Fischerit (zum Teil), Bleigummi?
- 7. Arsenate: Pittizit, Ganomalit, Lavendulan.
- 8. Antimonate: Bleiniere, Thrombolith, Antimonocker?
- 9. Uranate: Urangummierz?
- 10. Sulfate: Glockerit, Pissophan.
- 11. Haloidsalze: »Buttermilchsilber«.
- 12. Organische Gele: Dopplerit.

Zu einer Anzahl von Gelen gibt es entsprechende Krystalloide (Cornu's Gesetz der Homoisochemite, näher begründet in derselben Zeitschr. 1909, 4, 89: »Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite« : einige sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Ref.: A. Himmelbauer.

17. H. Schade (in?): Zur Entstehung der Harnsteine und ähnlicher concentrisch geschichteter Steine organischen und anorganischen Ursprungs (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 4, 175—180 und 261 bis 266).

Die Steine«, welche sich im Harne unter gewissen Umständen bilden, lassen in der Regel ein concentrisches Gefüge eiweißähnlicher organischer Substanz erkennen, in die anorganisches Salz eingelagert ist. Der Harn, namentlich der pathologische Eiweißharn, enthält irreversible Colloide, die vermöge ihrer relativ großen Oberfläche Harnsäure resp. deren Salze stark adsorbieren; schließlich fällt ein inniges Gemenge von Colloid und Krystalloid aus. Erst secundär, während der Erhärtung trennt sich eine Gerüstsubstanz von den deutlichen Krystallen des Salzes; an der Entstehung des Gerüstwerkes ist aber sowohl das Fibrin als auch das sedimentierte Salz beteiligt. Die Schichtung endlich kann primär (Rhythmus der Fällung) als auch secundär (analog den Liesegang'schen Bildungen) sein.

Analoge Structuren weisen nun sowohl die Rogensteine als auch die Karlsbader Pisolithe auf. Auch in ihnen findet sich eine Gerüstsubstanz, in den Oolithen des Rogensteins meist Eisenoxydhydrat, im Erbsenstein daneben noch

Auszüge. 637

Kieselsäure. Auffallend ist dabei eine häufige Anreicherung des Colloides; so enthält der Karlsbader Sprudel  $0.032\,^0/_0$   $CaCO_3$  und nur  $0.0074\,^0/_0$   $SiO_2$ , im Erbsenstein aber kommen auf 400 Teile Calciumcarbonat bis 52 Teile Kieselsäure. Auch die selective Auswahl bei der Fällung der Colloide, ferner die Bedeutung der »Kerne« der Erbsensteine finden eine gute Erklärung.

Ref.: A. Himmelbauer.

18. C. Doelter (in Wien): Über colloide Färbemittel im Mineralreich (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 4, 188—189).

Colloidale Substanzen sind in Mineralien als Färbemittel sicher weit verbreitet. Die Untersuchungen derselben sind allerdings schwierig. Eines scheint sich nach den Versuchen des Autors bereits herausgestellt zu haben: Isomorphe Beimengungen färbender Substanzen sind gegen Erhitzen, Einwirken von Gasen, Radium- und ultravioletten Strahlen wenig empfindlich, colloidale Färbemittel verändern sich leicht. In manchen Fällen scheinen zwei Färbemittel vorhanden zu sein, ein labiles colloidales und ein stabiles isomorph beigemischtes; das dürfte beim violetten Rubin der Fall sein (blauer Anteil labil, roter stabil).

Ref.: A. Himmelbauer.

19. C. Doelter (in Wien) und F. Cornu († in Leoben): Die Anwendung der Colloidchemie auf Mineralogie und Geologie (Ebenda 275-285; mit 4 Textfiguren).

Unter diesem Titel sollten Arbeiten aus dem Grenzgebiete der Mineralogie und Colloidchemie veröffentlicht werden. Leider bewirkte der unerwartete Tod F. Cornu's, dessen Verdienst es bleiben wird, der Erkenntnis von der weitgehenden Bedeutung der Colloidchemie im Mineralreiche zum Durchbruche verholfen zu haben, daß das Unternehmen wenigstens in der ursprünglich gedachten Form

nicht zur Vollendung kam.

Die vorliegende erste Mitteilung enthält ein Vorwort von C. Doelter, Angaben über das optische Verhalten der von Stremme dargestellten Thonerdekieselsäuregele von F. Cornu, den Nachweis der (wenigstens teilweisen) Colloidnatur des Erbsensteins von E. Dittler, endlich einen längeren Aufsatz von H. Leitmeier: »Über Dendriten und Verwitterungsringe und ihre Beziehungen zu den von Liesegang und Bechhold studierten Erscheinungen«. Der Autor gibt zunächst eine ausführliche Übersicht der älteren Literatur; er unterscheidet Dendriten, die sich nur auf einer Fläche ausbilden und solche, die sich nach allen Richtungen verbreiten. Die Entstehung der ersteren ist eine secundäre: colloidale oder krystalloide Lösungen treten in die Spalten des Gesteines ein und kommen teils durch einfaches Eintrocknen, teils durch Hinzutreten eines Elektrolyten zum Absatze. Die Dendriten bestehen meist aus Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd.

Die räumlich ausgebildeten Dendriten müssen sich innerhalb des nahezu gleichzeitig verfestigten Mediums durch Diffusion gebildet haben; in colloidalen Medien folgen diese Bildungen häufig den Spaltenritzen, die Dendritensubstanz drang teilweise erst ein, als das amorphe Mineral oberflächlich schon erstarrt war; teilweise dürften aber auch die Risse erst secundär dort entstanden sein, wo sich die Fremdsubstanz ausgeschieden hatte. Der Autor konnte solche räumliche Dendriten auch künstlich darstellen. Ebenso ließen sich »Verwitterungsringe« in Colloiden künstlich erzeugen.

20. F. Cornu († in Leoben) und H. Leitmeier (in Wien): Über analoge Beziehungen zwischen den Mineralien der Opal-, Chalcedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelanreihe (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 4, 285—290).

Aus den Vorkommen der Mineralien Quarz, Chalcedon, Kascholong, Opal läßt sich schließen, daß in der Natur einerseits eine Reihe des Wasserverlustes, Dehydratationsreihe, festzustellen ist: Opal -> Kascholong (Übergang zwischen Opal und Chalcedon) -> Chalcedon -> Quarz; seltener tritt eine Hydratationsreihe: Quarz -> Chalcedon -> Kascholong auf. (Scheint noch nicht vollständig sicher gestellt. Anm. des Ref.).

Die Reihe Stilpnosiderit-Hämatit zeigt nun eine ganz auffallende Analogie mit der Opal-Chalcedonreihe. Als Stilpnosiderit bezeichnet Cornu das amorphe Gebilde von der Zusammensetzung  $2\,Fe_2O_3$ .  $3\,H_2O$ , das er vom braunen Glaskopf streng trennt. Auch dem Goethit soll ein Gel entsprechen (Ehrenwerthit), wodurch hier die Verhältnisse noch compliciert werden. Die Dehydratationsreihe würde lauten: Stilpnosiderit  $\rightarrow$  Xanthosiderit (dem Kascholong entsprechend)  $\rightarrow$  brauner Glaskopf  $\rightarrow$  Hydrohämatit  $\rightarrow$  roter Glaskopf. Eine secundäre Hydratationsreihe wäre: Roter Glaskopf  $\rightarrow$  Hyposiderit, ockeriger Xanthosiderit.

Endlich finden sich ganz analoge Verhältnisse beim Manganhydroxyd, für das sich die Dehydratationsreihe: Wad → Psilomelan → Leptonemalith → Polianit, Pyrolusit und die Hydratationsreihe: Polianit, Pyrolusit → Wad feststellen läßt.

Für die Dehydratation der Eisen- und Manganhydroxyde können Elektrolytzusätze, namentlich aber das Gefrieren, verantwortlich gemacht worden; mit letzterer Annahme stimmt auch die geographische Verbreitung des roten Glaskopfes (Zonen wechselnder Klimate). Druck begünstigt die Dehydratation, Aufhören des Druckes kann Hydratation ermöglichen.

Ref.: A. Himmelbauer.

# 21. F. Cornu († in Leoben): Die heutige Verwitterungslehre im Lichte der Colloidchemie (Ebenda 291-295).

Cornu definiert: »Verwitterung ist die Veränderung, die die Gesteine an der Erdobersläche durch den Einfluß der Atmosphärilien (beziehungsweise auch der Humussäuren) erleiden«. Diese normale Verwitterung führt meist zur Bildung von Colloiden. Ein Basaltblock bildet also bei normaler Verwitterung in unserem Klima eine graue Rinde, die aus Gelen (Thonerdekieselsäuregele, Eisenhydroxydgele, Magnesia- und Eisensilicatgele) bestehen. Wenn das atmosphärische Wasser, das seinen Kohlensäure- und Sauerstossgehalt größtenteils in den obersten Schichten abgegeben hat, jetzt in den Capillaren in größere Tiese eindringt, so bildet es im Lause der Jahrhunderte auch in diesen Schichten neue Producte, die analog zusammengesetzt wie die höheren Verwitterungsproducte, aber krystallinisch sind (Zone der »säcularen« Verwitterung). Der Zone der Oberslächenund der säcularen Verwitterung entspricht die Oxydations- und Cementationszone der Erzlagerstätten. Als »pathologische Zersetzungserscheinungen«, die mit Weinschenk von dem Begrifse der Verwitterung auszuscheiden sind, kommen in Betracht:

- Die Kaolinisierung im engsten Sinne, d. i. die thermale Bildung des Krystalloides Kaolinit.
- 2. Die Grünsteinbildung.

- 3. Die Saussuritisierung und Serpentinisierung.
- 4. Die Talkbildung.
- 5. Die Sericitisierung.
- 6. Die Zeolithisierung.

Änderungen in den Verwitterungsvorgängen werden auch Änderungen in der Gelbildung bedingen. Die Verwitterungsgele werden daher qualitativ und quantitativ vom Klima abhängig sein. Es ergibt sich somit als Ausblick in die Zukunft eine neue Wissenschaft, die Gelgeographie.

Ref.: A. Himmelbauer.

22. F. Cornu und M. Lazarevič (in Leoben): Adsorptionsverbindungen im Mineralreiche (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 4, 295-298).

Die Hydrogele des Mineralreiches können entweder homogene Gele oder mikroskopisch trennbare Gelgemenge sein; letztere entstehen durch gemeinsame Coagulation (durch Zutritt eines Elektrolyten). Dagegen verhalten sich solche Gelgemenge, die sich durch gegenseitige Ausfällung zweier entgegengesetzt geladener Sole bilden, optisch homogen. Alle drei Typen haben nun die Fähigkeit, Krystalloide zu adsorbieren und zwar so lange, bis molare Verhältnisse eintreten (Cornu's Pseudostöchiolithe). Diese Adsorption kann von Quellung oder Schrumpfung begleitet sein. Als Kennzeichen für Adsorptionsverbindungen an colloidalen Mineralien werden angeführt:

- 1. Die Analogie mit den künstlichen Adsorptionen.
- 2. Die selective Adsorption.
- 3. Die Existenz aller Übergänge von einfachen Adsorptionsverbindungen zu secundären, tertiären usw. (Beispiel: Stilpnosiderit  $2 Fe_2O_3 + 3 H_2O$ , Delvauxit  $2 Fe_2O_3 + P_2O_5 +$ aq., Diadechit  $2 Fe_2O_3 + P_2O_5 + 2 SO_3 +$ aq).
- 4. Die Homogenität unter dem Mikroskope.

Die typischen Gerüche vieler Mineralgele werden auf adsorbierte Gase zurückgeführt.

Es wird nun der Versuch gemacht, die wichtigsten Adsorptionsverbindungen bei den Hydrogelen des Mineralreiches zusammenzustellen.

- 4. Gruppe der Hydroxydgele.
  - Bauxit und Laterit: Stammsubstanz Aluminiumhydroxydgel und Eisenhydroxydgel, beigemengt etwas Thonerdekieselsäuregel, adsorbiert  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $SO_3$ , CaO,  $TiO_2$ .
  - Eisenhydroxyde, adsorbiert  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $V_2O_5$ , organ. Substanz.
  - Opal: Stammsubstanz Kieselsäuregel, mechanisch beigemengt Aluminiumhydroxydgel und Thonerdekieselsäuregel, adsorbiert CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, NaCl, CO<sub>2</sub> (?).
  - Psilomelangruppe: Stammsubstanz Manganhydroxydgel, adsorbiert BaO, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, CoO, NiO, CuO, ZnO, TlO. Eine Menge »Species« finden so ihre Erklärung!
  - Eukrasit und Freyalith: Stammsubstanz  $ThO_2$ .  $SiO_2$ , adsorbiert  $P_2O_5$ ,  $CO_2$ , Edelgase.

2. Sulfatgele.

Glockerit ist colloidales Eisenhydroxyd, das Schwefelsäure adsorbiert enthält (ungefähr im Verhältnis  $2 Fe_2 O_3 + 2 SO_3 + aq$ ).

3. Phosphate.

Ferriphosphate adsorbieren Schwefelsäure (Delvauxit).

Aluminiumphosphate adsorbieren Kupferoxyd (Türkis, Coeruleolactin, Henwoodit usw.).

4. Arseniate.

Das Eisenarseniat Pittizit adsorbiert große Mengen  $SO_3$ .

5. Silicatgele.

a) Chrysokollgruppe: Stammsubstanz  $CuSiO_3$ , beigemengt  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , adsorbiert MgO, CaO, ZnO, PbO,  $CO_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $Cu_2Cl_2$ .

Kupferpecherz: Stammsubstanz Eisenoxydkupfersilicatgel, adsorbiert  $P_2 O_5$ .

b) Gymnitgruppe, adsorbiert NiO.

Röttisit, adsorbiert As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO, CuO.

c) Thonerdekieselsäuregel. Die Verwitterungsgele (Colloide des Ackerbodens) adsorbieren zahlreiche Substanzen, namentlich Kalisalze. Die Coagulationsproducte (Allophan, Halloysit) enthalten CaO, MgO, CuO, ZnO, PbO, CO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (?) adsorbiert.

Für die Gruppe des Montmorillonites sind CaO, MgO, MnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O

als adsorbiert anzunehmen.

d) Metalloxydkieselsäuregele. Grünerde, ein Alumoferrimagnesiasilicatgel, enthält  $Na_2O,\ K_2O,\ CaO,\ MnO,\ P_2O_5$  und  $CO_2$  adsorbiert.

Im Chlorophäit ist MnO, CaO, K2O, Na2O gebunden.

Für Hisingerit, ein wasserhaltiges Ferrisilicatgel, ist ein Gehalt an  $SO_3$  charakteristisch.

6. Organische Gele.

Dopplerit soll CaO adsorbiert enthalten.

Ref.: A. Himmelbauer.

23. F. Cornu († in Leoben): Zur Systematik der Colloide des Mineralreiches (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 4, 298-300).

Der Autor trifft folgende Einteilung der Colloide des Mineralreiches:

A. l. Suspensionen.

II. Emulsionen.

Gebiet der Geologie.

B. Porodine Colloide (Hydrogele):

I. Irreversible Colloide

a) juvenile Hydrogele (z. B. Thermalabsätze, Plombierit),

b) secundare x

 α) durch Coagulation entstanden (z. B. Opal), einfache Gele und Adsorptionsverbindungen, optisch homogene Gelgemenge,

 $\beta$ ) Verwitterungsgele (z. B. Thon), entstanden durch Auslaugung von Silicaten.

II. Feste reversible Colloide (z. B. Ilsemannit).

- C. Die colloiden Färbungen der natürlichen Gläser, Gebiet der Petrographie.
- D. Colloide Färbungen der Krystalloide, Gebiet der Mineralogie.

Ref.: A. Himmelbauer.

641

24. F. Cornu († in Leoben): A. Breithaupt, seine Bedeutung für Colloidehemie und Mineralogie (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 4, 300—304).

Cornu bringt in dieser Studie eine eingehende Würdigung der Verdienste Breithaupt's, des »größten Repräsentanten der an ausgezeichneten Forschern so reichen naturhistorischen Schule«. Ref.: A. Himmelbauer.

25. Derseibe: Die Anwendung der histologischen Methodik zur mikroskopischen Bestimmung von Colloiden, namentlich in der Bodenkunde (Ebenda 304-305).

In der histologischen Praxis spielen folgende Colloideigenschaften eine Rolle.
4. Quellung und Schrumpfung. 2. Peptisation und »Härtung«. 3. Anfärbung durch basische und saure Farbstoffe. Namentlich die histologische Färbung mit Anilinfarben dürfte für die Erkennung der Bodencolloide Wichtigkeit erlangen.

Ref.: A. Himmelbauer.

26. M. Lazarevič (in Leoben): Spannungsdoppelbrechung an Hydrogelen des Mineralreiches (Ebenda 306-307).

Eine Reihe von Hydrogelen des Mineralreiches werden auf Spannungsdoppelbrechung geprüft; bei manchen tritt letztere fast bei allen Vorkommen auf (Allophan, Opal), andere sind fast immer isotrop (Pittizit), wieder andere zeigen Übergänge in Chalcedonstructur.

Bezüglich der einzelnen ausführlichen Angaben muß auf das Original verwiesen werden.

Ref.: A. Himmelbauer.

27. A. Himmelbauer (in Wien): Über ein Verfahren zur Darstellung von colloidalem Schwefel (Ebenda 307—308).

Manche feste Colloide (Gelatine, Agar-Agar) bewirken in Schwefelwasserstoffund Ammonpolysulfidlösungen eine Ausscheidung von colloidalem Schwefel. Wichtig ist, daß auch colloidale Kieselsäure (und etwas Thon) diese Ausscheidung herbeiführt, ein Moment, das möglicherweise zur Erklärung der Entstehung mancher Schwefelvorkommen (Radoboj) herbeigezogen werden kann.

Autorreferat.

28. E. Dittler (in Wien): Zur Entstehung des Delvauxits (Ebenda 1909, 5, 35).

In einer Sideritgrube bei Payerbach (Nieder-Österreich) beobachtete der Verf. die Entstehung eines Minerales von der Zusammensetzung: ca.  $50\,^0/_0$   $H_2O$ ,  $34,23\,^0/_0$   $Fe_2O_3$ ,  $17,38\,^0/_0$   $P_2O_5$ , Spuren  $SO_3$  und Arsen, das als eine Vorstufe des Delvauxites angesehen wird. Das Mineral hatte typischen Gelcharakter. Ref.: A. Himmelbauer.

29. Derselbe: Über die Einwirkung organischer Farbstoffe auf Mineralgele (Ebenda 93-100).

Anschließend an die Versuche von Hundeshagen (Ausz. S. 533) prüfte der Verf. meherer Minerale, krystallisierte und colloidal-amorphe auf ihr Anfärbever642 Auszüge.

mögen mit sauren und basischen Anilinfarbstoffen. Aus den Einzelbeobachtungen, die in Tabellen zusammengestellt sind, ergab sich zunächst, daß sich nicht nur Colloide, sondern auch manche Krystalloide anfärbten, erstere allerdings meist viel stärker. Von den Colloiden zeigten die Minerale aus den Gruppen der Hydroxyde und der wasserhaltigen Arseniate, Antimoniate und Phosphate (die mit wenigen Ausnahmen sauer reagieren) Neigung zur Aufnahme basischer Farbstoffe (Basophilie); die wasserreichen färben sich am schnellsten. Unter den Thonerdekieselsäuregelen färbten sich die kieselsäurereichen schnell, die -armen langsam. Die Minerale der Talkgruppe verhielten sich (mit Ausnahme des sauren Garnierits) indifferent.

Allgemein zeigte sich eine Abhängigkeit des Anfärbevermögens von der chemischen Zusammensetzung, der Vorgang des Färbens ist also kein rein physikalischer.

Ref.: A. Himmelbauer.

30. K. Endell (in Steglitz): Zur quantitativen Bestimmung der Colloide in Thonen (Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Colloide 1909, 5, 244—245. 1 Textfigur).

Der Verf. färbte Dünnschliffe von in Canadabalsam gehärtetem Thon mit Fuchsin (12<sup>h</sup> lang), photographierte mit 280 facher Vergrößerung unter Verwendung einer Gelbscheibe, schnitt die schwarzen Teile aus und wog sie. Er erhielt so ein angenähertes Maß der Menge colloidaler Substanzen in dem Thone.

Ref.: A. Himmelbauer.

# Autorenregister.

	Seite
F. W. H. Adam, die Pegmatitgänge von San Piero in Campo auf Elba	633
J. Andrejew, Löslichkeit verschiedener Flächen eines und desselben Krystalls	287
D. N. Artemieff, Krystalle von $K_2Cr_2O_7$ , deren Structur und Zwillinge	298
A. Atterberg, Analysen dreier Laterite aus Brasilien	404
H. Backlund, über die Olivingruppe	207
Br. Baumgärtel, über Sphärosiderite in unmittelbarer Nachbarschaft des	
Rammelsberger Kieslagers	409
H. Baumhauer, Arsenoterrit, ein neues Glied der Pyritgruppe. (Mit 4 Textfigur)	143
uber den Krystallbau der Lithionglimmer und die Verwachsung von	
Lepidolith und Muscovit. (Hierzu Tafel VIII und IX und 4 Textfigur).	344
— über die Winkelverhältnisse des Benitoits	403
J. Beckenkamp, Bemerkung zu der Mitteilung von V. M. Goldschmidt: über die Winkeländerung der Krystalle bei tiefen Temperaturen	071
neue Beobachtungen über die optischen Anomalien der Alaune. (Mit	274
2 Textfiguren)	492
N. Belaïew, Studien über die Widmanstätten'schen Figuren bei den Meteoriten	432
und bei den irdischen Legierungen. I. Künstliche Nachbildung der	
Meteorstructur in Eisen- und Kohlenstofflegierungen	302
D. Beljankin, petrographische Studien aus dem Ilmengebirge	283
R. Bellini, über das Vorkommen von Pelagosit auf der Insel Capri	411
M. Belowsky, über den angeblichen, als Leucituranolith bezeichneten Meteoriten	
von Schafstädt bei Merseburg	403
A. Bergeat, Nontronit, gebildet durch die Einwirkung von Eisensulfatlösung	
auf Wollastonit	397
der Granodiorit von Concepción del Oro im Staate Zacatecas (Mexico)	
und seine Contactbildungen	537
P. Beyer, Beitrag zur Dioptrik doppeltbrechender Körper	312
W. Biltz, Nachtrag zu der Mitteilung über das Vorkommen von Ammoniak und	001
Nitrat in den Kalisalzlagerstätten	384
den Kalisalzlagerstätten	317
— über das Vorkommen von Kupfer in dem Staßfurter Kali-	911
salzlager	384
K. Bleicher, über die Krystallformen der äthan und bromäthansulfonsauren	004
Salze. (Mit 47 Textfiguren)	502
11. E. Boeke, Vorrichtung für mikroskopische Beobachtung bei tiefen Temperaturen	392
— Rinneït, ein neu gefundenes, eisenchlorürhaltiges Salzmineral	415
das Rinneïtvorkommen von Wolkramshausen am Südharz. Ein Beitrag	110
zur Salzpetrographie	415
(). B. Böggild, Beobachtungen über die Mineralien der Kryolithgruppe	594
— die stalaktitischen Mineralien von Ivigtut	614
A. K. Boldyreff, Krystalle von Bromdinitrobenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2[4,2,4]$ und der	
isomorphen 50 $^{0}$ / <sub>0</sub> -Mischung von $C_{6}H_{3}Br(NO_{2})_{2}$ und $C_{6}H_{3}Cl(NO_{2})_{2}[4,2,4]$	294
P. Borissow, »kubische Quarze« von Schunga und Wolk-Ostrow im Gouverne-	
ment Olonez	286

	Seite
P. Borissow, Krystalle von Feldspat und Glimmer in Dolomiten der Umgegen-	d
der Stadt Powenez (Gouvernement Olonez) E. Bose, über die Viscositätsanomalien anisotroper Flüssigkeiten im hydrau	. 286
lischen Strömungszustande. (Ein Experimentalbeitrag zur Schwarm	_
theorie der krystallinischen Flüssigkeiten)	. 309
zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten	. 340
R. Brauns, der Einfluß von Radiumstrahlen auf die Färbung von Sanidin, Zirko	n 20 2
und Quarz. Krystallform des Zirkons aus Sanidinit vom Laacher Se — über Pyromorphit, insbesondere aus der Umgebung von Rheinbreitbac	e 395 h
am Rhein	
die Brechungsexponenten einiger künstlicher Edelsteine	. 411
— Mitteilungen aus dem mineralogischen Institut der Universität Bonr	١,
5. Sanidin vom Leilenkopf bei Niederlützingen	. 413
Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der devonische Eruptivgesteine im Gebiete der Lahn und Dill	. 536
G. Bruni und D. Meneghini, Bildung und Zersetzung von Mischkrystalle.	n
zwischen Alkalınitraten und Nitriten	. 384
C. Bumüller, über Kalkspatkrystalle von Oberscheld	. 332
W. Burdakow, über Darstellung und Zusammensetzungen der Doppelverbin	900
dungen $Pd(NH_3)_2X_2$ mit $Pd(NH_3)_4X_2$	. 290
R, Canaval, über das Vorkommen von Turmalin auf den Fundkofelgängen F. Conrat, über das Verhalten der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunk	. 624 t 309
F. Cornut, über die Verbreitung gelartiger Körper im Mineralreich, ihre chemisch	
geologische Bedeutung und ihre systematische Stellung	. 404
die Bedeutung gelartiger Körper in der Oxydationszone der Erzlager	
stätten	. 404
die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich	
Hydrogele des Mineralreichs in den Gruppen der Elemente, Sulfide un	
Haloidsalze	. 633
die heutige Verwitterungslehre im Lichte der Colloidchemie	
<ul> <li>zur Systematik der Colloide des Mineralreiches</li> <li>A. Breithaupt, seine Bedeutung für Colloidchemie und Mineralogi</li> </ul>	
die Anwendung der histologischen Methodik zur mikroskopischen Be	
stimmung von Colloiden, namentlich in der Bodenkunde	
siehe auch C. Doelter.	
und A. Himmelbauer, der dritte Fund von Zeophyllit im böhmische Mittelgebirge (Krebshöhe bei Schönpriesen)	n 207
und M. Lazarević, Adsorptionsverbindungen im Mineralreiche.	. 397
und H. Leitmeier, über analoge Beziehungen zwischen den Mineralie	n oo
der Opal-, Chalcedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelanreih	
E. Dittler, Umwandlungspseudomorphose von Dolomit nach Calcit aus Schen	-
nitz, Ungarn	. 409
zur Entstehung des Delvauxits	. 641
C. Doelter, über die Stabilität der durch Radium erhaltenen Farben der Mineralie	. 644 n 395
—— Heizmikroskop mit elektrischer Heizung	. 409
— über colloide Färbemittel im Mineralreich	. 637
und F. Cornut, die Anwendung der Colloidchemie auf Mineralogi	e
und Geologie	. 637
Krystalle	. 306
Krystalle	n
Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald). (Mit 4 Textfigur)	. 278
Adamin von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald)	. 279
Herderit vom Epprechtstein	. 396
wheweiht von der Grube St. Sylvester bei Urbeis im Weilertal (Vogesei	n) 409
uber die Krystallform des Lautits	. 635
J. Elbert, Magnet- und Roteisenerzvorkommen in Süd-Sumatra	. 633
K. Endell, zur quantitativen Bestimmung der Colloide in Thonen	. 642

	Seite
S. P. Erschoff, ein Beispiel starker Anderung der Doppelbrechung und des	
Winkels der optischen Axen in zonar gebautem Epidot	296
E. v. Fedorow, Krystalle von HgCl von Nikitowka	295
Versuche, die den beträchtlichen Unterschied in der Löslichkeit ver-	
schiedener Krystallflächen deutlich demonstrieren zinkhaltiger Troilit als Sublimations-Hüttenproduct	295 296
verschiedene Löslichkeit der Krystallflächen, wie sie im Mineralreiche	290
auftritt	296
interessante Stufen von Kalifeldspäten aus dem Museum des Berginstituts	296
Barytocalcit und Pseudomorphose von Baryt nach Barytocalcit	297
natürliche Atzfiguren am Topas	298
Krystalle des mineralogischen Museums des Berginstituts	298
ein zweifelhafter Augitzwilling von den Monti Rossi	299 300
zur Frage nach der Bildung von Zwillingslamellen am Mikroklin	300
eine hypoparallele Verwachsung am Aragonit von Bilin	300
A. Fersmann, über Quarz aus dem Granitporphyr der Insel Elba	94
Beiträge zur Mineralogie der Insel Elba	111
— Materialien zur Untersuchung der Zeolithe Rußlands. II. Wellsit aus	294
der Umgegend von Simferopol und seine Paragenesis	251
A. Fock, Krystallform des sauren Cermaleïnates $(C_4H_2O_4)_3Ce_2$ . $(C_4H_4O_4)_3$ . 15 $H_2O$	389
K. Försterling, über die Reflexion des Lichtes an natürlich activen Körpern	303
Fr. Freise, die Monazitseisen im Grenzgebiete der brasilianischen Staaten Minas	
Geraës und Espirito Santo, speciell im Gebiete des Musiahé- und Pomba-	0.00
Flusses	633
A. Gabriel, über Verwitterung der Mineralien durch Adsorption	394
einen kalten Säuerling	406
V. Goldschmidt, ein Schleifgoniometer. (Mit 3 Textfiguren)	358
siehe auch J. E. Pogue.	
und R. Schröder, Pyromorphitzwilling. (Mit 2 Textfiguren)	362
V. M. Goldschmidt, über die Winkeländerung der Krystalle bei tiefen Tem-	4
peraturen. (Mit 5 Textfiguren)	,
figuren)	28
— über Quarz von Finse in Norwegen. (Hierzu Tafel 1)	40
Erwiderung	274
krystallographische Untersuchung aromatischer Verbindungen	390
R. Görgey, eine neue Apatitvarietät aus Elba	404 344
P. Gristschinsky, krystallographische und chemische Untersuchung des Calcits	011
von der Halbinsel Kiik-Atlama, Krim	285
A. Gutbier und M. Rieß, Krystallform von Iridium- und Osmiumdeppel-	
halogeniden	386
B. Halle, ein Vorschlag zur Aufstellung einer neuen Härteskala für Krystalle.	343
H. L. Harger, Diamonts of German South West Afrika	400
O. Hauser, über die Keilhauit-Zirkelitgruppe und ein neues, dieser angehöriges	320
Mineral	385
- und F. Wirth, die Erden der Euxenite	386
M. Henglein, ein Herderitzwilling vom Epprechtstein	396
K. Heydrich, Krystallform des Cinchoninons $C_{19}H_{20}ON_2$	387
Luise Hezner, petrographische Untersuchung der krystallinen Schiefer auf der	897
Südseite des St. Gotthard (Tremolaserie)	527 405
—— neue Mineralvorkommen aus Niederösterreich	405
— über ein Verfahren zur Darstellung von colloidalem Schwefel	641
siehe auch F. Cornu t.	
A. Hintze, Krystallform der racemischen Glutaminsäure	388
C. Hintze, Krystallform einiger Derivate der Benzotetronsäure	388

	perre
C. Hlawatsch, die Krystallform des Benitoits	403
Bemerkungen zur Definition des Isomorphismus	417
J. Höfle und G. Vervuert, über Kaliumquecksilberjodid	409
W. F. Holman, die piëzoëlektrische Erregung von Rohrzucker	303
W. Hotz, die Erzlagerstätten im östlichen Altai- und Alatau-Gebirge (Westsibirien)	632
W. Hotz, die Erziagerstatien im östichen Antal- und Antala Gebigo (Westelling)	002
Franz Hundeshagen, über die Anwendung organischer Farbstoffe zur dia-	~ 0.0
gnostischen Färbung mineralischer Substrate	533
E. Hussak †, ein neues Vorkommen von Phenakit in Brasilien	402
W. Ipatjew und W. Werchowsky, über die Verdrängung der Metalle aus	
wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Drucken	
wasserigen inter Salze dated wasseries	290
und Temperaturen	89
A. Iwanow, die Mineralien der Insel Tscheleken	
B. Ježek, Allcharit, ein wahrscheinlich neues Mineral. (Mit 4 Textfigur)	275
Vrbait, ein neues Thalliummineral von Allchar in Macedonien. (Hierzu	
Tafel X)	365
Tafel X)	
von Carnellit und Fisenglanz	398
von Carnallit und Eisenglanz	
Entertained des adades dischon Volker-	403
Entstehung des »dodekaëdrischen Kalkes«	
E. Kaiser, über Diamanten aus Deutsch-Südwestafrika	399
— das Steinsalzvorkommen von Cardona in Catalonien	413
—— das Steinsalzvorkommen von Cardona in Catalonien	412
F. Kern, über ein Vorkommen des Disthens im Granatglimmerschiefer des	
Lauffenberges bei Radenthein	399
O. v. Keyserling, Argentinische Wolframlagerstätten	634
	542
Ernst Kleinfeldt, Atzfiguren am Eisenglanz und verwandte Erscheinungen .	042
Joh. Königsberger, Methoden zur Erkennung und Messung optischer Aniso-	
tropie undurchsichtiger Substanzen	401
»Nachtrag zu Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster	
Doppelbrechung«	401
- siehe auch J. Weiß.	
C. Krause, Notes on the German South West African Diamonds	400
Fr. Křehlík, chemische Untersuchung des Vrbaits. (Mit 4 Textfigur)	379
St. Kreutz, Beiträge zur Kenntnis der in enantiomorphen Formen krystalli-	
sierenden Substanzen. I. (Mit 40 Textfiguren und Tafel VII)	209
J. Kruse, das Vorkommen und die Eigenschaften des Anglesits aus dem Sieger-	200
londo	200
J. Kuntz, über die Herkunft der Diamanten in Deutsch-Südwestafrika	529
J. Kuntz, uper die Herkunit der Diamanten in Deutsch-Sudwestairika	399
A. E. Kupffer, zur Frage über die Bildung des tellurischen Eisens aus den	
Sumpferzen	300
R. Lang, über Kaolinit in Sandsteinen des schwäbischen mittleren Keupers	440
H. Langerfeld, Beiträge zur Kenntnis der structurellen und mineralogischen	
Eigentümlichkeiten der granitischen Gesteine der Zinnerzlagerstätten in	
	991
M. La zaray) a paya Rashashtuagan ühan dia Enanyit Cayallin Lagaratiktta	334
M. Lazarevic, neue Beobachtungen über die Enargit-Covellin-Lagerstätte von	
Bor und verwandte Vorkommen	634
— Spannungsdoppelbrechung an Hydrogelen des Mineralreiches	641
siehe auch F. Cornu +.	
E. Lehmann, Krystallform von $\beta$ -Cincholoiponsäurechlorhydrat	385
H. Leitmeier, eine Opalbreccie von Gleichenberg in Steiermark	396
Barichtigung gu warstehanden Anhait	930
belleningung zu vorstenender Arbeit	
der Basalt von Weitendorf in Steiermark und die Mineralien seiner	396
—— Berichtigung zu vorstehender Arbeit —— der Basalt von Weitendorf in Steiermark und die Mineralien seiner Hohlräume	396
Hohlraume	
siehe auch F. Cornu +.	396 328
siehe auch F. Cornu †. G. Linck, über die Bildung der Kalksteine.	396 328 394
Hohlraume	396 528 394 394
Hohraume .  — siehe auch F. Cornu †.  G. Linck, über die Bildung der Kalksteine .  — über die Entstehung der Dolomite .  — über die Bildung der Oolithe und Rogensteine .	396 328 394 394 394
siehe auch F. Cornu †.  G. Linck, über die Bildung der Kalksteine.  über die Entstehung der Dolomite  über die Bildung der Oolithe und Rogensteine  B. Lindener, über Luminescenz des schwefelsauren Kaliumnatriums.	396 328 394 394 394
siehe auch F. Cornu †.  G. Linck, über die Bildung der Kalksteine.  über die Entstehung der Dolomite  über die Bildung der Oolithe und Rogensteine  B. Lindener, über Luminescenz des schwefelsauren Kaliumnatriums  R. Löffler, über die optischen Anomalien des gesteinsbildenden Apatits	396 328 394 394 394
siehe auch F. Cornu †.  G. Linck, über die Bildung der Kalksteine.  über die Entstehung der Dolomite  über die Bildung der Oolithe und Rogensteine  B. Lindener, über Luminescenz des schwefelsauren Kaliumnatriums.	396 328 394 394 394

	Seite
M. Löw, Beiträge zur krystallographischen Kenntnis des Realgars von Felsöhanya	DOLLO
(Hierzu Tafel III)	132
F. Loewinson-Lessing, über ein neues Platinvorkommen im Uralgehirge	138
(Ssinija Gori bei Barantschi)	208 318
W. Luczizky, krystallographische Untersuchung eines Kalium-Vanadium- Wolframats	208
R. Marc, über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen	344
E. Marcus siehe W. Biltz. A. Meister, Didymolith, ein neues Mineral	302
D. Meneghini siehe G. Bruni. H. Merensky, vorläufige kurze Angaben über die Diamantvorkommen von	
Lüderitzbucht	399
Stefan Meyer, über das Verhalten von Kunzit unter Einwirkung von Becquerel-	399
strahlung.	340
E. Michaells, die Bielerzgange von Manuida in Argentinien	632
L. Milch, über Eiskrystalle	408
nerstur. Frete Mitteilung Recheebtungen en Steingele	414
peratur. Erste Mitteilung, Beobachtungen an Steinsalz	392
O. Mügge, Radioactivität und pleochroïtische Höfe	633
Müller-Herrings, Magneteisenerz in Süd-Sumatra	
K. Nenadkewicz, Turanit und Alaït, zwei neue Vanadin-Mineralien	91
<ul> <li>J. Niedżwiedzki, zur mineralogischen Terminologie</li></ul>	440
Geraden	300
F. P. Paul siehe M. Seebach.	
A. Pflüger, Steinsalzoptik im Ultraviolett	310
P. Pilipenko, Selen in den Mineralien vom Altai	105
— über Bertrandit im Altai-Gebirge	105
A. Pochettino, über die Luminescenzerscheinungen in Krystallen	113
J. E. Pogue und V. Goldschmidt, Zwei Quarze von Alexander County. (Mit 8 Textfiguren)	269
W. Pokrowsky siehe L. Tschugajew.	200
Mary W. Porter siehe A. E. H. Tutton. V. Pöschl, die Härte der festen Körper und ihre physikalisch-chemische Be-	
dentuno	314
deutung	544
Novara	UTT
F. Rambach siehe S. Zemčužnij.	399
P. Range, die Diamantfelder bei Lüderitzbucht	
Steiermark)	544
die Typen der Magnesitlagerstätten	632
M. Rieß siehe A. Gutbier.	7.40
E. Rimann, der kalkspatführende Granit von Schmiedeberg im Riesengebirge.	412
F. Rinne, durch Entgasung bewirkte Krystallisationen in Schmelzflüssen	527
V. Rosický, Preslit, ein neues Mineral von Tsumeb in Deutsch-Südwestafrika.	524
(Hierzu Tafel XI)	407
A. Rzehak, die angeblichen Glasmeteoriten von Kuttenberg	
A. Sachs, das erstbekannte schlesische Topasvorkommen	407
W. Salomon, Asphaltgänge im Quarzporphyr von Dossenheim bei Heidelberg	634
J. Samojlow, über Cölestin von Petschischtschi bei Kasan	94
über das Wasser des Kaolinits	106
H. Schade, zur Entstehung der Harnsteine und ähnlicher concentrisch geschichteter Steine organischen und anorganischen Ursprungs	636

	Seite
W. T. Schaller, die Krystallform des Natronamblygonits. (Mit 4 Textfigur)	246
Beitrag zur Kenntnis der Turmalingruppe. (Mit 4 Textfiguren) R. Scheibe, Natur und Aussehen der Diamantfelder in Deutsch-Südwestafrika.	320
B. Scheibe, Natur und Aussehen der Diamantfelder in Deutsch-Südwestafrika.	400
C. Schmidt und J. H. Verloop, Notiz über die Lagerstätte von Kobalt- und	
Nickelerzen bei Schladming in Steiermark	632
Marg. Schmidt, über das Verhalten der Mischungen von Oligoklas mit Ensta-	
tit und Augit im Schmelzfluß.	534
tit und Augit im Schmelzfluß	415
Fr. Schöndorf und R. Schroeder, über Markasit von Hannover und Osna-	
hrijek	633
brück	85
R. Schroeder siehe V. Goldschmidt.	
— siehe Fr. Schöndorf.	
A. Schwantke, die Brechungscoëfficienten des Moldavits	392
elementarar Beweis des Zonengesetzes als Übungsbeispiel zur Zonen-	
rechnung	392
— die Beimischung von Ca im Kalifeldspat und die Myrmekitbildung.	403
M. Seebach, über das Manganbergwerk im Mausbachtal bei Heidelberg, ein	
Beitrag zur Kenntnis des Oberrotliegenden in der Umgebung Heidelbergs	634
und F. P. Paul, über Kieselzinkerz von Santa Eulalia bei Chihuahua,	
Mexico; ein Beitrag zur Kenntnis der Krystallformen dieses Minerals.	
(Hierzu Tafel IV—VI)	149
A. Sigmund, über ein Nephritgeschiebe von außergewöhnlicher Größe aus dem	
Murschotter bei Graz	412
F. Slavík, Phenakit von Brasilien	402
W. J. Sokolow, optische Symbole der Mineralien: Puschkinit, Kainit, Baryto-	
calcit, Waluewit und Cyanit	297
calcit, Waluewit und Cyanit	
lichen blauen Farbe des Steinsalzes	405
H. Steinmetz, Krystallform von Mercuritribromäthylenid $Hg(CBr: CBr_2)_2$	386
H. Stremme, über die Beziehungen einiger Kaolinlager zur Braunkohle	527
— siehe auch Gagel.	
O. Stutzer, die contactmetamorphen Kupfererzlagerstätten von White Horse in	
Yukon (Canada)	634
Franz E. Sueß, Notizen über Tektite	407
Franz E. Sueß, Notizen über Tektite.  N. Surgunow, monokline Varietät des Na-Alauns.	104
J. Sub, Krystallisation gemischter Losungen von Manganchlorur und Kallum-	
chlorid. (Mit 44 Textfiguren)	248
C. Täuber, Krystallform des neutralen Strychninracemates und des neutralen	
d-Strychnintartrates	387
H. Thiene, über Apatit und Beryll von Donkerhoek (Deutsch-Südwestafrika) .	415
St. J. Thugutt, Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wassergehaltes der	
Zeolithe	444
Zeolithe	349
G. Tschernik, Resultate der chemischen Untersuchung eines kaukasischen	
Pyrochlors	93
—— Resultate der chemischen Untersuchung von zusammen vorkommendem	
Mosandrit und Wöhlerit, sowie einiger Mineralien ihres Muttergesteins	97
Resultate der chemischen Untersuchung eines Uranminerals von der	
Insel Borneo	140
W. Ischirwinsky, zur Mineralogie Transkaspiens	285
P. N. Ischirwinsky, uber die Krystalle der Cyklohexendimethylessigsäure	
$CH_2 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH \cdot \dots $	0.00
$CH_2 \setminus CH_2$ , $CH_3 \setminus C$ , $C(CH_3)_2$ , $COOH$	303
L. Ischugajew und W. Pokrowsky, zur Theorie des Spintariskops	289
Fr. Tucan, kurze Notiz über Dolomit	408
A. E. H. Tutton und Mary W. Porter, die krystallographischen Beziehungen	
der Doppelchromate der Alkalien und des Magnesiums. (Mit 10 Text-	
figuren)	<b>5</b> 3
A. L. W. E. van der Veen, die Symmetrie des Diamanten.	545
J. H. Verloon siehe C. Schmidt	370

	Seite
W. Vernadsky, über Lücken in isomorphen Mischungsreihen	85
— über Cäsium in Feldspäten	88
—— über die Verbreitung der chemischen Elemente in der Erdkruste, I—II.	94
—— über Isomerie in der Gruppe der Alumo- und Ferri-Silicate	108
Paragenesis der chemischen Elemente in der Erdkruste	304
G. Vervuert siehe J. Höfle.	
W. Voigt, einige Beobachtungen im Gebiete der Optik anisotroper Körper	303
eine Einwirkung natürlich activer Körper auf das an ihnen reflectierte	
Licht	303
Voit, die Diamantenfelder bei der Conceptionbucht	399
Percy A. Wagner, die diamantführenden Gesteine Südwestafrikas	399
The origin of the German South West African Diamonds	399
— über skelettförmigen Apatit aus dem Kimberlit der de Beers-Grube,	
Kimberley, Südafrika, und die Anwendung einer Kochsalzschmelze zum	
Nachweis desselben	408
R. C. Wallace, über die binären Systeme des Natriummetasilicates mit Lithium-,	
Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryummetasilicat; des Lithium-	
metasilicates mit Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und	
Baryummetasilicat, und über das Dreistoffsystem $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$	347
L. Weber, über die Brechungsexponenten des Apatits von der Knappenwand.	410
E. Weinschenk, zum Streit über die Echtheit der Moldavite	407
die kosmische Natur der Moldavite und verwandten Gläser	407
J. Weiß und J. Königsberger, über die Thermokräfte einiger Metalloxyde	
und -sulfide	312
W. Werchowsky siehe W. Ipatjew.	
S. Weyberg, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der	
gesteinsbildenden Glimmer	112
F. Wirth siehe O. Hauser.	
S. Žemčužnij und F. Rambach, die Mischungen der Alkalichloride	290
P. Zemjatschensky, krystallogenetische Studien. I. Der Einfluß fremder Kör-	
per auf die Krystallform. Die Krystallisation des Alauns	280
K. Zimányi, über den Hämatit vom Arany-Berge und von Déva im Comitat	
Hunyad. (Hierzu Tafel II)	49
über Pyritkrystalle von Spanish Peaks in Colorado. (Mit 4 Textfigur)	146

## Sachregister.

#### Α.

Achatähnlicher Flußspat und Thomsenolith

Adamin von Reichenbach (Schwarzwald), (Vorkommen, Analyse) 279.

Adsorptionsverbindungen im Mineralreich 639.

Aegirin aus dem Ilmengebirge (Formen, Analyse) 284.

Aethansulfonsaure Salze (krystallogr.) 502. Aethoxybenzalamino-α-Aethylzimtsäureäthylester (opt. Constanten) 306.

Aethoxybenzalamino - α - Methylzimtsäureäthylester (opt. Constanten) 306.

Atzfiguren am Eisenglanz 542.

- am Sylvin 217.

—, natürliche, am Topas 298. Alaït (Eigenschaften, Vorkommen) 94. Alaun (Krystallf., Einfluß fremder Subst.) 280.

Alaune; optische Anomalien 492.

Albit, Powenez, Gouv. Olonez (Analyse) 286. Alkalichloride, Mischungen derselben, krystallogr. 290.

Allcharit von Allchar, Macedonien (krystallogr., Formenübersicht) 275.

Almandin von Tscheleken (Vorkommen) 89. Altai- und Alatau-Gebirge, Erzlagerstätten im — 632.

Alumo- und Ferrisilicate, Isomerie 408. Ammoniak und Nitrat, Vorkommen derselben in den Kalisalzlagerstätten 317, 384.

Ammoniumäthandisulfonat (krystallogr.-opt.) 507.

Ammoniummagnesiumchromat (krystallographisch-opt.) 54.

Amphochromatophilie 535.

Analcim von Simferopol (Vorkommen, Formen) 293.

Anglesit aus dem Siegerlande (Formen; opt.) 529.

Anhydrit von Tscheleken (Vorkommen) 89.

Anisaldazin, Verhalten der Dichte desselben beim Klärungspunkt 309.

Anisotrope Flüssigkeiten, zur Theorie derselben 340.

Anisotropie, optische, undurchsichtiger Substanzen (Methoden zur Erkennung und Messung derselben) 404.

Anomalien, optische, der Alaune 492.

 des gesteinsbildenden Apatits 444.
 Antimonylbaryum, weinsaures (piëzoëlektr. Untersuchung) 558.

Apatit von Donkerhoek, Deutsch-Südwestafrika (Formen) 415.

- von der Knappenwand, Untersulzbachtal (Brechungsexponenten) 410.

---, gesteinsbildender (opt. Anomalien desselben) 411.

—, skelettförmiger, aus dem Kimberlit von Kimberley (Nachweis mittelst Na Cl-Schmelze) 408.

Apatitvarietät, neue, von Elba 404.

Aragonit mit hypoparallel, Verwachs. 300.
 von Weitendorf, Steiermark (Vorkommen) 529.

Argentinische Wolframlagerstätten 634.

Arsenoferrit vom Binnental (krystallogr., Analyse) 143.

Asphaltgänge im Quarzporphyr von Dossenheim bei Heidelberg (Vorkommen, Analysen) 634.

Atacamit von Tscheleken (Vorkommen) 89. Atomwärme krystallisierter Elemente 4. Aufstellung, richtige, der Krystalle verschiedener Mineralien 298.

Augitzwilling, zweifelhafter, von den Monti Rossi 299.

Axenwinkel, starke Änderung desselben in zonar gebautem Epidot 296.

#### B

Baryt von Djangilda, Transkaspien (Vorkommen) 285.

 von Hexham (Pseudomorphose nach Barytocalcit) 297. Baryt von Tscheleken (Vorkommen) 89. Barytocalcit (Formen, opt., Symbol, Pseudomorphose) 297.

Baryumäthandisulfonat (krystallogr. - opt.)

Baryumäthandisulfonat-Monohydrat (krystallogr.-opt.) 511.

Beaumontit (Heulandit) von Simferopol (Vorkommen, Formen) 292.

Benitoit (krystallogr.) 403.

Benzil (piëzoëlektr. Untersuchung) 557. Benzotetronsäure-Derivate (kryst.) 388.

Benzoylbenzolazo- $\beta$ -naphtol,  $C_{23}H_{16}O_2N_2$ , (krystallogr.) 390.

N-Benzoyl-α-amido-β-naphtol(krystallogr.)

Bertrandit im Altai-Gebirge (Vorkommen, Formen, Eigenschaften, Analyse) 105.

Beryll von Donkerhoek, Deutsch-Südwestafrika (Formen) 415.

Binäre Systeme von Natriummetasilicat mit Li-, Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Metasilicat, des Lithiummetasilicats mit  $K_{-}$ , Mg-,  $C\alpha$ -, Sr- und  $B\alpha$ -Metasilicat 317.

Blei-Zink-Vanadinat, neues, wasserhaltiges, von Reichenbach (Schwarzwald) (Vorkommen, Eigenschaften, krystallogr., partielle Analyse) 278.

Boothit (Identität mit »Pisanit«) 632.

Brauneisenerz siehe Limonit.

Braunkohle von Tscheleken (Vorkommen)

Brochantit von Bor, Serbien (Vorkommen)

Bröggerit von Borneo uud Moss (Norwegen) (Vorkommen, Eigenschaften, Analysen, Formel) 440.

Bromäthansulfonsaure Salze (krystallogr.)

Bromdinitrobenzol (krystallographisch-optisch) 294.

Bromdinitrobenzol-Chlordinitrobenzol (krystallogr.-opt.) 294.

### C.

Cadmiumäthandisulfonat - Dihydrat (krystallogr.-opt.) 543.

Calcit von Concepción del Oro, Mexico (Formen) 541.

von Kiik-Atlama, Krim (Formen, Ana-

lyse) 285. - von Oberscheld (Vorkommen, Formen) 532.

- von Simferopol (Vorkommen) 90.

Winkeländerung bei tiefen Temperaturen) 21.

α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäureäthyläther,  $C_{15}H_{16}O_5$  (krystallogr.) 389.

α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäuren-propyläther,  $C_{16}H_{18}O_5$ , (krystallogr.) 389.

Cäsium, Verbreitung desselben in der Erdkruste 94.

- in Feldspäten 88.

Cäsiummagnesiumchromat (krystallogr.opt.) 67.

Cermaleïnat, saures,  $(C_4H_2O_4)_3Ce_{2*}(C_4H_4O_4)_3$ .  $45H_2O$ ; (krystallogr.) 389.

Chalcedon von Weitendorf, Steiermark (Vorkommen) 529.

Chiolith (Vorkommen, krystallogr., opt.)

Chlorit von Simferopol (Vorkommen) 292. B-Cincholoiponsäurechlorhydrat (krystallograph.-opt.) 385.

Cinchoninon,  $C_{19}H_{20}ON_2$  (krystallogr.) 387. Cölestin von Petschischtschi bei Kasan (Vorkommen, Formen) 94.

Colloidchemie, Anwendung derselben auf Mineralogie und Geologie 637.

die heutige Verwitterungslehre im Lichte derselben 638.

Colloide des Mineralreiches, Systematik derselben 640.

- in Thonen, quantit. Bestimmung ders. 642.

- Färbemittel im Mineralreich 637.

Covellin-Enargit-Lagerstätte von Bor 634. Cupriäthandisulfonat-Tetrahydrat (krystallogr.-opt.) 546.

Cyanit siehe Disthen.

Cyclohexendimethylessigsäure (krystallographisch-optisch) 303.

#### D.

Delessit von Simferopol (Vorkommen) 292. Delvauxit, Entstehung desselben (Analyse) 641.

Devonische Eruptivgesteine im Gebiet der Lahn und Dill, Zusammensetzung derselben 536.

Dewar-Gefäß für mikroskopische Beobachtung bei tiefen Temp. 26.

Diamant, Symmetrieverhältnisse desselben

Diamanten von Deutsch-Südwestafrika: Herkunft derselben; Krystallogr., angebl. Abrollung 399.

Didymolith (Vorkommen, physik. Eigenschaften, Analyse, krystallogr.-opt.) 302.

3-4'-Dimethylbenzophenon, Krystallform desselben 85.

Dinatriumammoniumäthandisulfonat (krystallogr.-opt.) 508.

Dioptrik doppeltbrechender Körper 312. Dipyr von Picacho de la Abra (Analyse) 539.

Disthen (opt. Symbol) 297.

· von Radenthein (Vorkommen, Formen, Analyse) 399.

»Dodekaëdr. Kalk« (Entsteh. desselb.) 403. Dolomit (Na Cl-Gehalt kroatischer Dolomite) 408.

Dolomite, Entstehung derselben 391.

Dolomitpseudomorphose nach Calcit 409.
Doppelbrechung, geringste; Vorrichtung
zur Erkennung und Messung derselben
404.

-, starke Anderung derselben in zonar

gebautem Epidot 296.

Doppelchromale der Alkalien und des Magnesiums; krystallogr. Beziehungen derselben 53.

Doppeltbrechende Körper, Dioptrik derselben 342.

Drehungsvermögen, natürliches, Einwirkung desselben auf das reflectierte Licht 303.

#### E.

Einfluß fremder Körper auf die Krystallform d. Alaun 280.

Eisen, tellurisches, Bildung desselben aus Sumpferzen (Analyse) 300.

Eisenkiesel von Concepción del Oro, Mexico (Vorkommen) 544.

Eisenvitriol von Tscheleken (Vorkommen)

Eiskrystalle durch Sublimation (Formen) 408.

Eläolith von Norwegen (Eigenschaften, Analyse, Formel) 97.

Elba, Beiträge zur Mineralogie von — 111. Elemente, chemische, Verbreitung derselb.

in der Erdkruste 94. Enantiomorphe Formen an gleichartigen Krystallen und an symmetrischen Kry-

Krystallen und an symmetrischen Krystallarten 225. Enargit-Covellin-Lagerstätte von Bor 631.

Enargit-Covellin-Lagerstätte von Bor 634. Epidot, zonar gebauter; starke Änderung der Doppelbrechung und des Axenwinkels in demselben 296.

Erzlagerstätten im östlichen Altai- und Alatau-Gebirge, Westsibirien 632.

Euxenit von Eitland und Arendal (Analysen) 386.

#### F.

Färbemittel, colloide, im Mineralreiche 637.

Farben der Mineralien, Stabilität der durch Radium erhaltenen — 395.

Farbstoffe, organische, Anwendg. zur diagnost. Färbung mineral. Substrate 533.

Feldspat von Norwegen (Analyse, Formel) 97.

yon Powenez, Gouv. Olonez (Vorkommen, Formen) 286.

 siehe auch Albit, Kalifeldspat, Mikroklin, Myrmekit, Oligoklas, Orthoklas.

Feldspäte, Cs- und Rb-Gehalt derselben 88.95.

Feldspatbildung, secundare, in primären Feldspäten des Porphyrs 300.

Flußspat von Ivigtut (Analyse) 621.

### G.

Gelartige Körper, Bedeutung derselben in der Oxydationszone der Erzlagerstätten 404.

 —, Verbreitung und Bedeutung ders. im Mineralreiche 404.

Glimmer, gesteinsbildende; Beiträge zur Kenntnis derselben 112.

Glutaminsäure, racemische (krystallogr.) 388.

Goniometer, mehrkreisiges 28.

-, Schleifgoniometer 358.

Granat von Concepción del Oro, Mexico (Vork., Formen, Analyse) 538-542.

Granit, kalkspatführender, von Schmiedeberg, Riesengebirge (Vorkommen) 442. Granitische Gesteine der Zinnerzlagerstätten

von Cornwall 531.

Granodiorit von Concepción del Oro, Mexico 537.

Gyps von Transkaspien (Vorkommen) 285. — von Tscheleken (Vorkommen) 90.

#### H.

Halit von Tscheleken (Vorkommen) 89. Halotrichit von Tscheleken (Vorkommen) 89.

Hamatit vom Arany-Berge (Formen) 49.

- von Déva, Hunyad (Formen) 49.

von Transkaspien (Vorkommen) 285.
 und Carnallit von Staßfurt in regel-

mäßiger Verwachsung 398.

- Atzfiguren 542.

Harnsteine, Entstehung derselben 636. Härte der festen Körper und ihre physik.-

chem. Bedeutung 314. Härteskala für Krystalle, neue 313.

Heizmikroskop mit elektr. Heizung 409. Herderit vom Epprechtstein (Zwilling) 396. Heulandit (Beaumontit) von Simferopol (Vorkommen, Formen) 292.

Histolog. Methodik zur mikroskop. Bestimmung von Colloiden, besonders i. d. Bodenkunde 644 (vgl. auch 534).

Hornblende aus dem Ilmengebirge (optisch) 284.

 eines Garbenschiefers der Tremola-Serie (Analysen) 528.

Hydrate, deren Dampfspannung sich continuierlich mit der Zusammensetzung ändert 348.

Hydrogele, Bedeutung derselben im Mineralreich 404, 635.

 des Mineralreiches, Spannungsdoppelbrechung derselben 644.

 des Mineralreiches in den Gruppen der Elemente, Sulfide und Haloidsalze 404, 635.

Hypoparallele Verwachsung am Aragonit

I.

Iridiumdoppelhalogenide (Krystallform) 386.

»Isogonismus« 480.

Isomerie in der Gruppe der Alumo- und Ferrisilicate 408.

Isomorphe Mischungsreihen, Lücken in denselben 85.

Isomorphismus, Bemerkungen zur Definition desselben 447.

#### K.

Kainit (opt. Symbole) 297.

Kalifeldspat, Beimischung von Ca im — 403, von Rb und Cs 89, 95.

Kalifeldspäte, interessante, aus dem Museum des Berginstituts in St. Petersburg 296.

Kalisalzlagerstätten, Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in denselben 347, 384.

Kaliumäthandisulfonat (krystallogr. - opt.) 506.

Kaliumbichromat (krystallogr.-opt.) 298. Kaliumchlorid und Manganchlorür, Krystallisation gemischter Lösungen 248.

Kaliumnatriumsulfat, Luminescenz desselben (Formen) 99.

Kaliumquecksilberjodid (Darstellung) 409. Kalium-Vanadium-Wolframat(krystallogr., opt.) 208.

Kalkspat siehe Calcit.

Kalksteine, Bildung derselben 391.

Kaolinbildung im Granit durch einen kalten Säuerling (Analysen) 406.

Kaolinlager, Beziehungen einiger — zur Braunkohle 527.

Kaolinit, Wasser desselben 406.

— in Sandsteinen des schwäbischen mittleren Keupers 440.

Kieselsäuren (G. Tschermak) 349.

Kieselzinkerz von Santa Eulalia bei Chihuahua, Mexico (krystallogr., Statistik aller Combinationen) 149.

Kir (ein Naphtaderivat) von Tscheleken (Vorkommen) 90.

Klinozoisit von Hardegg, Niederösterreich (Formen) 405.

Kobalt-u. Nickelerzlagerstätte von Schladming 632.

Kochsalzschmelze zum Apatitnachweis in Kimberlit 408.

Kohlenwasserstoffe von Tscheleken (Vorkommen) 91.

Korund, künstlicher (Brechungsexponenten desselben) 444.

Kryolith (krystallogr.) 592.

Kryolithionit vom Ural (krystallogr., opt.) 599.

Kryolithmineralien, neue reguläre 607. Kryophyllit von Rockport (Ätzfiguren) 345. Krystallform, Einfluß fremder Körper auf dieselbe, Beispiel: Alaune 280.

Krystalline Schiefer der Tremola-Serie 527. Krystallisation aus wässerigen Lösungen 344.

Krystallisationen in Schmelzflüssen durch Entgasung 527.

Krystallisationsmikroskop, Anwendung bei tiefen Temperaturen 26.

»Krystallite« 410.

Krystallogenetische Studien 280.

Kugelpackung, dichteste, in Erbsen- und Rogensteinen 403.

Kunzit, Verhalten desselben bei Becquerel-Bestrahlung 340.

Kupfer, Vorkommen desselben in dem Staßfurter Kalisalzlager 384.

Kupfererzlagerstätten, contactmetamorphe, von White Horse, Yukon (Canada) 634. Kupferuranit von Reichenbach (Schwarzwald) (Vorkommen, Formen) 279.

### L.

Laterite von Brasilien (Analysen) 404. Lautit von Markirch (Axenverhältnis, Formen) 635.

Lepidolith von Mursinsk, Penig, Auburn und Paris (Ätzfiguren) 345.

Lepidomelan aus dem Ilmengebirge (Analyse) 283.

>Leucituranolith von Merseburg (angeblicher Meteorit) 403.

Limonit von Tscheleken (Vorkommen) 90.

— von Transkaspien 285.

Lithionglimmer, Krystallbauderselben 344. Lithiumäthandisulfonat-Dihydrat (krystallogr.-opt.) 505.

Lithiumammoniumäthandisulfonat (krystallogr.-opt.) 540.

Lithiumkaliumäthandisulfonat-Monohydrat (krystallogr.-opt.) 509.

Lithiumtrinatriummolybdat-Hexahydrat (piëzoëlektr. Untersuchung) 558.

Löslichkeit, verschiedene, von Krystallflächen an Mineralien 296.

 verschiedener Flächen eines und desselben Krystalls 287.

— Krystallflächen, Demonstration des Unterschiedes derselben 295.

Lücken in isomorphen Mischungsreihen 85.

Luminescenz des schwefelsauren Kaliumnatriums 99.

- siehe Kunzit, Spinthariskop.

Luminescenzerscheinungen in Krystallen 144.

#### M.

Magnesit von St. Martin (Vorkommen) 544. Magnesitlagerstätten, Typen derselben 632. Magnesiumäthandisulfonat-Tetrahydrat (krystallogr.-opt.) 545. Magneteisenerz in Süd-Sumatra 633. Malachit vom Kara-Tau, Transkaspien

(Vorkommen) 285.

Manganchlorür und Kaliumchlorid, Krystallisation gemischter Lösungen von — 248.

Manganmulm vom Mausbach-Tal bei Heidelberg (Vorkommen) 634.

Manganochlorid-Dikaliumchlorid-Dihydrat (krystallogr.-opt., Analyse) 258.

Manganochlorid-Tetrakaliumchlorid (krystallographisch, Analysen) 259.

Markasit von Hannover und Osnabrück (Formen, Analyse, Zwillinge) 634.

Mercuriammoniumchlorid und Methyljodid, krystallogr. Untersuchung der Producte der Reaction von — 438. Merkurijodid-Methylamin (krystallograph.)

128

Merkuritribromäthylenid (krystallogr.) 386. Metasilicate, binäre Systeme 347.

Mikroklin, Zwillingslamellen 300. —, Cs- und Rb-Gehalt 89.

Mikroklin-Mikroperthit aus dem Ilmengebirge (Analyse) 283.

Mikroskopvorrichtung für Beobachtung bei tiefen Temperaturen 26, 392.

Mineralgele, Einwirkung organ. Farbstoffe auf dieselben 534, 644.

»Mineraloide« 440.

Mischkrystalle von Natriumnitrat und -Nitrit 384.

 von Manganchlorür und Kaliumchlorid 248.

Mischungen der Alkalichloride 290.

Moldavit, Brechungscoëfficienten dess. 392. Moldavite (Herkunft derselben, Brechungsexponenten) 407.

Monazitseifen in Minas Geraës und Espirito Santo 633.

»Morphotropie« 483.

Mosandrit (Vorkommen, Eigenschaften, Analyse) 97, 99.

Myrmekitbildung 403.

#### N.

Naphta-Paraffinit von Tscheleken (Eigenschaften, Vorkommen) 91.

Natriumalaun, monokline Varietät desselben (Formen, Elemente, Analyse) 404.

Natriumäthandisulfonat-Dihydrat (krystallogr.-opt.) 504.

Natriumchloratkrystalle, Structurverhältnisse derselben 236.

Natriumkaliumäthandisulfonat - Dihydrat (krystallogr.-opt.) 508.

Natriumnitrat und ·nitrit, Mischkryst. 384. Natronamblygonit (krystallogr.) 246.

Natronjarosit von Tscheleken (Vorkommen)
90.

Nephritgeschiebe aus dem Mur-Schotter

Neue Mineralien: Alaït 94; Arsenoferrit 443; Bleizink-Vanadinat, neues wasserhaltiges, 278; Didymolith 302; Plumboniobit 385; Preslit 524; Rinneït 445; Turanit 94; Uhligit 320; Vrbaït 365.

Nickelmagnetkieslagerstätten von Varallo-Sesia, Prov. Novara 544.

Nitrat, Vork. in Kalisalzlagerstätten 347,

Nontronit, gebildet durch Einwirkung von Eisensulfatlösung auf Wollastonit, von Concepción del Oro, Mexico (Vorkommen, Analysen) 397, 542.

#### Ο.

Oligoklas von Steinperf (Analyse) 537. Oligoklas-Enstatit-Augit-Mischungen, Verhalten im Schmelzfluß 534.

Olivingruppe (Analysen d. O. von Windisch-Matrei, vom Kammerbühl, Vesuv, von Itkul [Glinkit]; Brechungsindices 207. Oolithe, Bildung derselben 394.

Opalbreccie von Gleichenberg, Steiermark

396

Opal-, Chalcedon-; Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelan-Reihe (Beziehungen zwischen den Mineralien derselben) 638. Optische Constanten flüssiger Krystalle 306. Orthoklas mit Spuren trikliner Syngonie 300.

- siehe Kalifeldspat.

Osmiumdoppelhalogenide (Krystallform) 386.

Ozokerit von Tscheleken (Vorkommen) 90.

#### P.

Pachnolith, stalaktitischer 614.

Pachnolith - Thomsenolith - Verwachsungen 602.

Palladiumtetraammoniumdibromid (Axenverhältnis, Formen) 290.

Paragenesis der chem. Elemente in der Erdkruste 301.

Parameter, topische —, physikalische Bedeutung derselben 25.

Patschulikampfer (piëzoëlektrische Untersuchung) 564.

Pegmatitgänge von San Piero in Campo auf Elba 633.

Pelagosit von Capri (Vorkommen) 444.

Phenakit von San Miguel de Piracicaba, Brasilien (Vorkommen, Analyse) 402. Phenylsulfid (Brechungsexponent) 405.

Phlogopit von Powenez, Gouv. Olonez (Vorkommen) Analyse) 286.

Phönicit von Beresowsk (Paragenesis desselben) 634.

Phosphorit vom Kara-Tau, Transkaspien (Vorkommen) 285.

Piëzoëlektr. Erregung von Rohrzucker 305. Plagioklasbasalt von Weitendorf 528. Plasticität von Krystallen; Zunahme derselben durch Erhöhung der Temperatur 414.

Platinvorkommen, neues, im Ural 208. Pleochroitische Höfe und Radioactivität 392. Plumboniobit (Analyse, Formeln) 385.

Polykras von Sätersdal und Südcarolina

(Analysen) 386.

Prehnit von Horn, Niederösterreich (Formen, Vorkommen) 405.

- von Simferopol (Vorkommen) 292.

Preslit = Tsumebit (Vorkommen, Krystallform, partielle Analyse) 521. Puschkinit (opt. Symbol) 297.

Pyrit von Concepción del Oro, Mexico (Formen) 540.

- von Simferopol (Formen) 293.

- von Spanish Peaks, Colorado (krystallographisch) 446.

- von Tscheleken (Vorkommen) 90.

Pyrochlor vom Kaukasus (Vorkommen, Eigenschaften, Analyse, Formel) 93.

Pyrolusit von Transkaspien (Vorkommen,

partielle Analyse) 285.

Pyromorphit von Aegidienberg, Friedrichssegen, Bleistadt, Virneberg, Clemenslust (Formen, Axenverhältnis, Analysen) 402. Pyromorphitzwilling (krystallogr.) 362.

Pyroxene aus dem Ilmengebirge (Analysen) 284.

Pyrrhotin, Ni-haltig, Varallo (Vork.) 544.

Quarz aus dem Granitporphyr von Elba 94

- von Alexander County, Nord-Carolina (krystallogr.) 269.

- von Finse, Norwegen (Formen) 40.

- von Simferopol (Vorkommen, Formen) 292.

- (Amethyst) von Weitendorf, Steiermark (Vorkommen) 529.

, >kubischer«, von Schunga und Wolk-Ostrow, Gouv. Olonez (Vorkommen, Formen) 286.

, Winkeländerung bei tiefen Temperaturen 22.

Quecksilberchlorür von Nikitowka 295.

#### R.

Rabenglimmer von Zinnwald und Altenberg (Atzfiguren) 345.

Radioactivität u. pleochroitische Höfe 392. Radium; Stabilität der durch - erhaltenen Farben der Mineralien 395.

Radiumstrahlen, Einfluß derselben auf die Färbung von Sanidin, Zirkon und Quarz

Ralstonit (krystallogr., opt.) 606.

Realgar von Felsöbánya (krystallogr.) 132. Reflexion des Lichtes an natürlich activen Körpern 303.

Rinneït (Vorkommen, Analysen, opt., Formen, chem. Formel) 445.

Rogensteine, Bildung derselben 394.

Rohrzucker, piëzoëlektrische Erregung desselben 305.

Rubidium, Verbreitung desselben in der Erdkruste 89, 94.

Rubidium, weinsaures (piëzoëlektr. Untersuchung) 559.

Rubidiummagnesiumchromat (krystallogr.opt.) 61.

Sanidin vom Leilenkopf bei Niederlützingen (Vorkommen, Formen, opt., Analysen)

Schleifgoniometer 338.

Schmelzflüsse, Krystallisationen in denselben durch Entgasung 527.

Schwefel von Tscheleken (Vorkommen) 94. -, colloidaler (Darstellung desselb.) 641.

-, Winkeländerung bei tiefen Temperaturen 9.

Schwefelsaures Kaliumnatrium, Luminescenz desselben (Formen) 99.

Schwefelwasserstoff von Tscheleken (Vorkommen) 94.

Selen in den Mineralien vom Altai (spec. Gew., Analysen) 105.

Selenplatten, Krystallisation derselben 311. Siderit von Tscheleken (Vorkommen) 94. Sphärosiderit von Transkaspien (Vorkommen) 285.

Sphärosiderite vom Rammelsberg (Vorkommen) 409.

Spannungsdoppelbrechung an Hydrogelen des Mineralreichs 644.

Spinthariskop, zur Theorie desselben 289. Ssinija Gori bei Barantschi im Ural (neues Platinvorkommen) 208.

Stabilität der durch Radium erhaltenen Farben der Mineralien 395.

Stalaktitische Mineralien von lvigtut 644. Steinsalz, Natrium als angebliche Ursache der blauen Farbe desselben 405.

-, Zunahme der Plasticität durch Erwärmung 414.

Steinsalzoptik im Ultraviolett 340.

Steinsalzvorkommen von Cardona, Catalonien 413.

Strontiumäthandisulfonat - Monohydrat (krystallogr.-opt.) 512.

Structurtheorien der Krystalle 23.

Strychninracemat, neutrales (krystallogr.)

d-Strychnintartrat, neutrales (krystallogr.) 387.

Sylvin, Structurtypus desselben 227.

Sylvinkrystalle von Kalusz mit enantiomorphen Formen 209.

Syngonie, trikline, im Orthoklas 300,

### T.

Tellurisches Eisen, Bildung desselben aus Sumpferzen (Analyse) 300.

Terminologie, mineralogische 410.

Thallium, Verbreitung desselhen in der Erdkruste 94, 96.

Thermische Analyse des Systems  $K_2SO_4$ -KF 412.

Thermokräfte einiger Metalloxyde und -sulfide 342.

Thomsenolith (spec. Gew., opt.) 604.

Thomsenolith-Pachnolith-Verwachsungen 602.

Thone; quant. Bestimmung der Colloide in denselben 642.

Topas mit natürlichen Atzfiguren 298.

— von Striegau (Vorkommen) 407.

Topische Parameter, physikalische Bedeutung derselben 25.

Tridymit von Gleichenberg, Steiermark (Analyse) 396.

Trikline Syngonie im Orthoklas 300.

Troilit, zinkhaltiger, als Sublimations-Hüttenproduct 296.

Tscheleken, Mineralien der Halbinsel — 89. Tsumebit (Preslit) (Formen, Analyse) 526. Turanit (Eigenschaften, Vorkommen) 94. Turmalin (piëzoëlektr. Untersuchung) 559.

— von Elba (blaßrot), Haddam Neck (grün), Lost Valley (schwarz), Mesa Grande (blaßgrün, rot), Pala (blau), Ramona (schwarz) [Axenverhältnis, spec. Gew., opt., Analysen, Formeln] 323 ff.

- auf den Fundkofelgängen 624.

Turmaline (chem. Formel derselben) 332.

- (spec. Gewicht) 341.

- (opt. Eigenschaften) 342.

Turmalingruppe, Beitrag zur Kenntnis derselben 324.

#### U.

Uhligit (Analyse, Formel, Vorkommen, Formel) 320.

Umwandlungspseudomorphose von Dolomit nach Calcit aus Schemnitz 409.

#### V.

Vanadinmineralien, neue (Alaït und Turanit) 94.

Verdrängung der Metalle aus wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen 290.

Verwachsung von Lepidolith und Muscovit 344.

—, orientierte, von Carnallit und Eisenglanz von Staßfurt 398. Verwitterung der Mineralien durch Adsorption 394.

Verwitterungslehre, heutige, im Lichte der Colloidchemie 638.

Vesuvian von Concepción del Oro, Mexico (Formen, Analysen) 539.

Viscositätsanomalien anisotroper Flüssigkeiten im hydraulischen Strömungszustande 309.

Vrbaït von Allchar, Macedonien (krystallogr., physikal, und chem. Eigenschaften) 365; Analyse desselben 379.

#### W.

Waluewit (opt. Symbol) 297.

Wasser des Kaolinits 406. Wassergehalt der Zeolithe (F

Wassergehalt der Zeolithe (Fehlerquellen bei der Bestimmung desselben) 441.

Weinsaures Antimonylbaryummonohydrat(piëzoëlektr. Untersuchung) 358.Rubidium (piëzoëlektr. Untersuchung)

559. Wellsit von Simferopol (Vorkommen, Para-

genesis, Axenverhältnis, Formen, Analysen, Formel) 294, 293.

Whowellit von St. Sylvastor, Vocasan (Vor-

Whewellit von St. Sylvester, Vogesen (Vorkommen, Formen) 409.

Widmannstätten'sche Figuren, künstliche Nachbildung derselben 302.

Winkeländerung der Krystalle bei tiefen Temperaturen 1, 274.

Wöhlerit (Vorkommen, Eigenschaften, Analyse, Formel) 97, 99.

Wolframlagerstätten, argentinische 631.

### Z.

Zeolithe, Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wassergehaltes derselben 444.

Zeophyllit von der Krebshöhe bei Schönpriesen (Vorkommen, Formen) 397.

Zinkathandisulfonat-Dihydrat (krystallogr.-opt.) 514.

Zinkäthandisulfonat-Trihydrat (krystallograph.-opt.) 514.

Zinkblende (piëzoëlektrische Untersuchung) 560.

Zinnerzlagerstätten von Cornwall, structurelle und mineralog. Eigentümlichkeiten der granitischen Gesteine derselb.

Zirkon aus Sanidinit vom Laacher See (Formen) 395.

—, Einfluß der Radiumbestrahl. 393, 395. Zonengesetz, elementarer Beweis desselben 392.

Zwillingslamellen am Mikroklin, Bildung derselben 300.

### Berichtigungen zum 51. Bande.

Seite 49 Zeile 44 v. o. lies: »Südostabhange« statt »Südwestabhange«.

- 449 46 v. u. ist der Satz »Eine derselben gehört zu den von uns nicht constatierten« zu streichen.
- 430 46 v. u. lies: »sichere neue« statt »neue«.
- 453 4 v. o. »Elm« statt »Elem«.
- 156 12 v. o. »175« statt »174«.
- 478 16 v. o. »zum Teil nicht« statt »nicht«.
- 478 48 v. o. »wurden« statt »werden«.
- 486 9 und 8 v. u. lies: »potei osservare« statt »pote iosservare«.
- 188 10 v. o. lies: »230 02/« statt »280 02/«.

## Mitteilung der Redaction.

Bezugnehmend auf das 1887 erschienene Circular an die Leser und Mitarbeiter der Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie (von welchem noch einzelne Exemplare auf Wunsch zur Verfügung stehen) bittet Unterzeichneter, bei den zur Publication bestimmten Zusendungen das Folgende zu beachten.

Die in deutscher Sprache eingehenden Manuscripte gelangen tunlichst in der Reihenfolge des Einlaufs zum Druck. Von englischen oder französischen Manuscripten kann auf Wunsch des Autors durch die Redaction eine Übersetzung besorgt werden, doch bedingt dies natürlich eine Verzögerung der Publication. Keine Aufnahme finden Abhandlungen, welche anderswo in deutscher Sprache erschienen sind oder erscheinen werden, sowie solche, welche den Charakter von »vorläufigen Mitteilungen« besitzen.

Das zu den Manuscripten benutzte Papier ist nur einseitig zu beschreiben.

Die Manuscripte sind gut leserlich zu schreiben und auf die Anordnung von Tabellen, Formeln u. dergl. die größtmögliche Sorgfalt zu verwenden (die erheblichen Correcturkosten, welche Änderungen im Arrangement solcher Teile des Satzes erfordern, fallen, wenn sie durch Undeutlichkeit des Manuscriptes verursacht werden, ebenso wie diejenigen größerer nachträglicher Einschaltungen, dem Autor zur Last). Als Symbole der Krystallformen dienen die Miller'schen mit der Reihenfolge der Axen nach Weiß. Die anzugebenden Winkel sind die der Normalen der Flächen. Citate sind immer möglichst vollständig zu geben, d. h. außer dem Titel des betr. Journals Jahr- und Bandzahl, sowie die Seitenzahl, z. B. »Bull. soc. franç. d. min. Paris 1897, 20, 172«. Bei Arbeiten, welche seit dem Bestehen der »Zeitschrift« erschienen sind, ist stets das Citat des Referates, z. B. »Ref. diese Zeitschr. 31, 73« hinzuzufügen (in den Auszügen dürfte das letztere Citat überhaupt genügen).

Alle Figuren sind auf besonderen Blättern beizulegen und zwar jede Figur auf einem eigenen Blatte. Die Zeichnungen sind mit feinem Bleistift auf glattem Papier auszuführen und sollen auch die benutzten Hilfslinien enthalten, da diese dem Lithographen die Controlle der Richtigkeit der Ausführung und der Orientierung der Copie wesentlich erleichtern. Undeutliche Stellen der Zeichnung sind durch beigegebene Skizzen in größerem Maßstabe zu erklären. Figuren, welche in photographischer Reproduction zur Herstellung von Textclichés benutzt werden sollen, können (mit Ausnahme der Buchstaben, welche jedenfalls nur mit Bleistift einzutragen sind) mit

tiefschwarzer Tusche ausgezogen werden, doch ist darauf zu achten, daß die Randlinien der Krystallformen um ca. \( \frac{1}{3} \) feiner und die punktierten hinteren Kanten noch schwächer gehalten werden. Sind die Figuren in größerem Maßstabe ausgeführt, so müssen behufs der photographischen Verkleinerung natürlich alle Linien im Verhältnis stärker sein. »Auszügen« können Figuren nur ausnahmsweise beigegeben werden.

Die Autoren erhalten von ihren Originalmitteilungen 30 Separatabzüge gratis, eine größere Zahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird gebeten, die Anzahl der gewünschten Sonderabzüge auf der ersten Seite des Manuscriptes zu vermerken und etwaige spätere Wünsche oder Reclamationen wegen deren Zusendung an die Verlagsbuchhandlung Wilhelm Engelmann in Leipzig, Mittelstr. 2, zu richten.

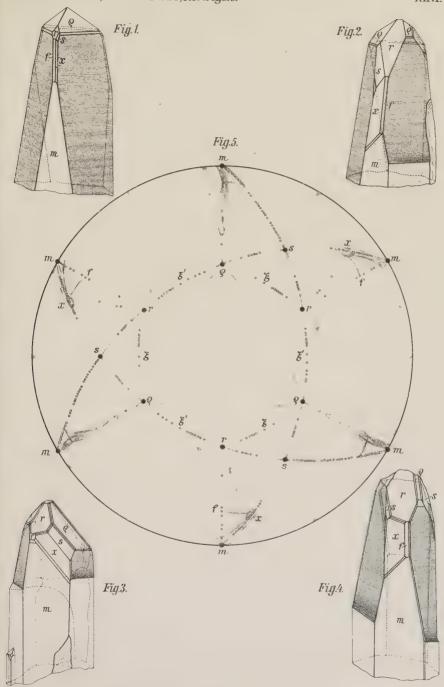
Die Correcturen sind spätestens innerhalb drei bis vier Tagen nach Empfang von dem Autor zu erledigen und (ohne Manuscript) an den Unterzeichneten zurückzusenden.

Die zum Referat an die Redaction eingesandten Separatabzüge aus anderen Zeitschriften enthalten zuweilen keine Angaben, aus denen der Ort des Erscheinens ersichtlich ist. Behufs genauer Citierung derselben in dem betreffenden Auszuge wird gebeten, den Titel, Jahrgang, Band- und Seitenzahl der Zeitschrift, in welcher sie veröffentlicht sind, auf denselben anzugeben. Arbeiten, aus denen Tabellen u. dergl. im Auszuge wiederzugeben wären, sind womöglich in zwei Exemplaren einzusenden.

München, 6. Brieffach.

Prof. P. Groth.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

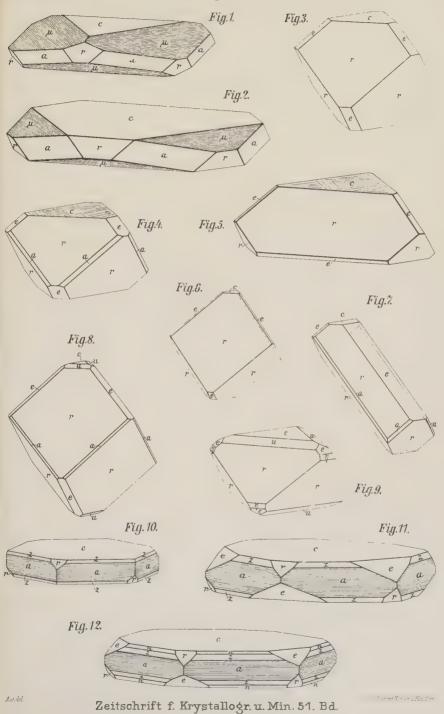


Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.

4-1 20.

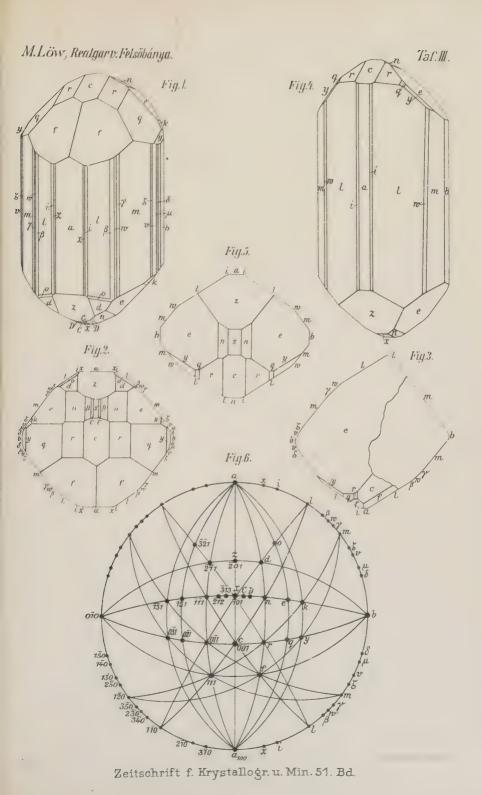
Lith Hubert Köhler, Müachen



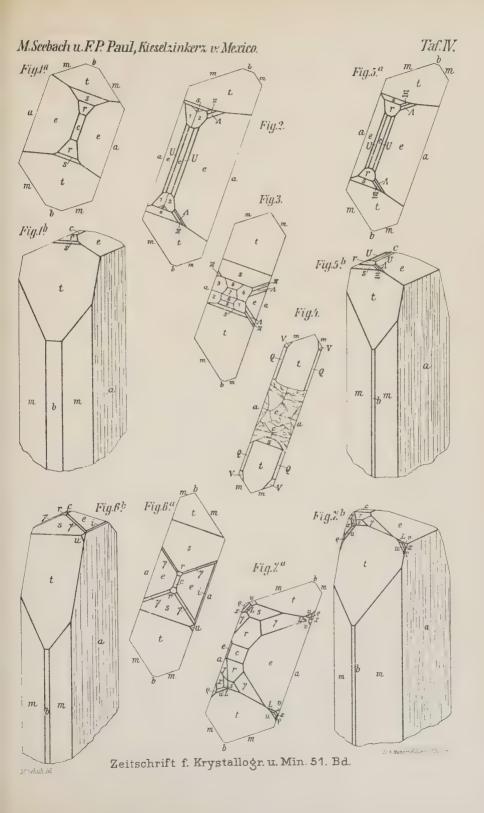


Aut.del

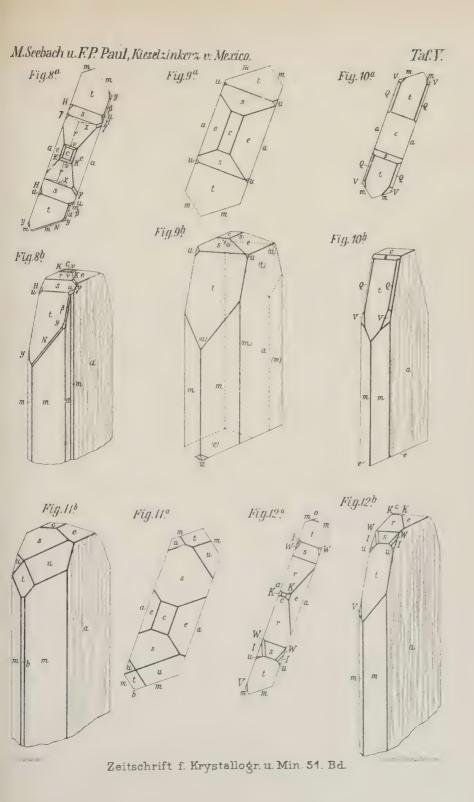




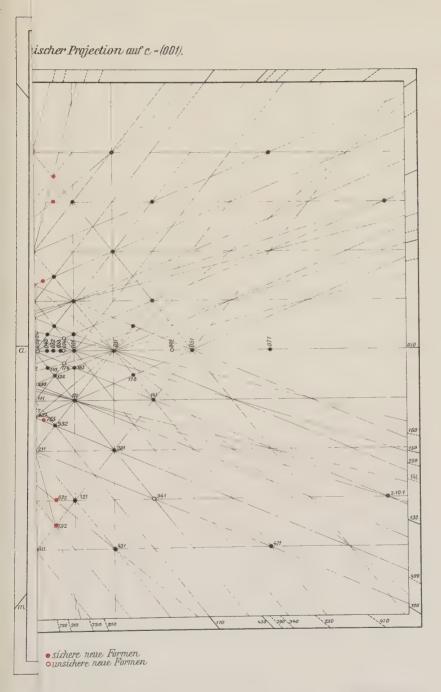




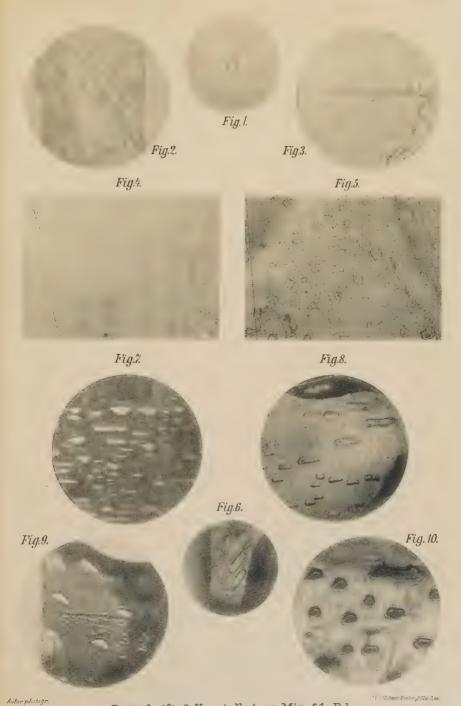






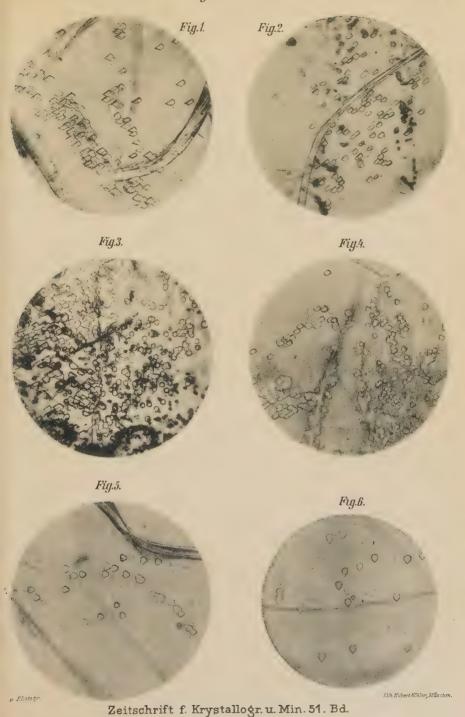




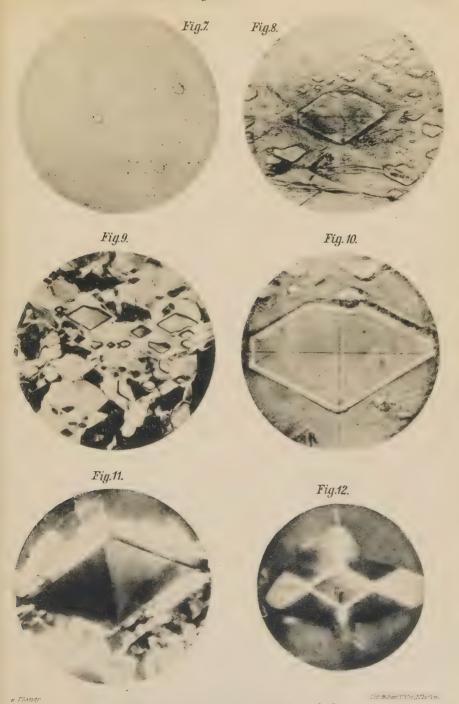


Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.





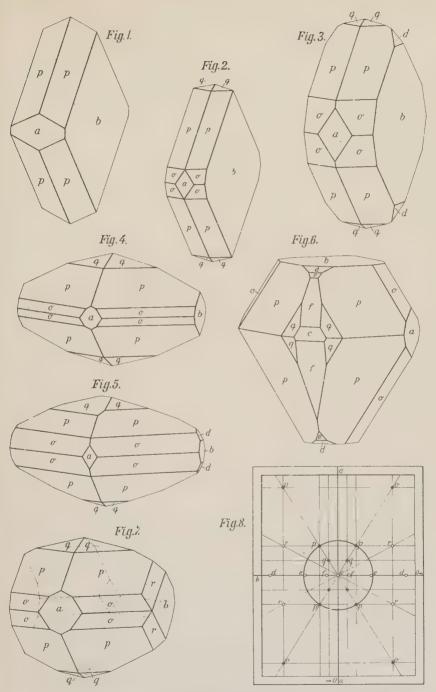




Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.

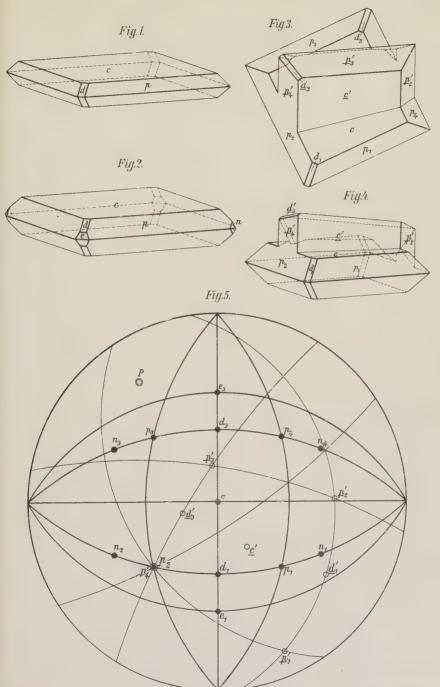


Ant rel



Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.





Zeitschrift f. Krystallogn. u. Min. 51. Bd.



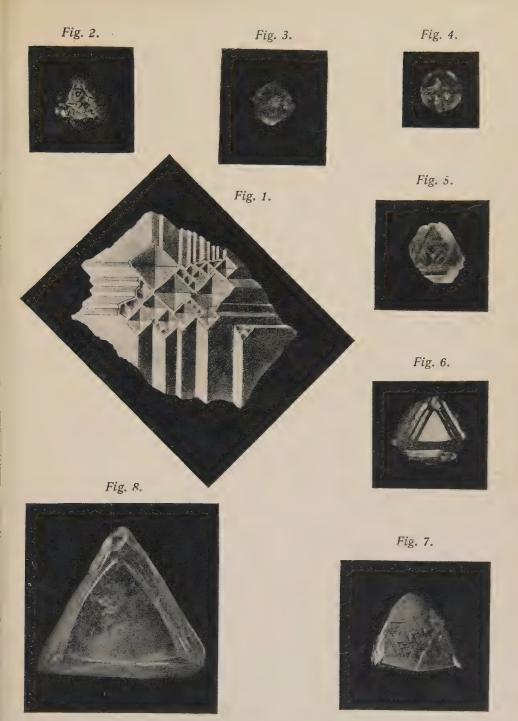
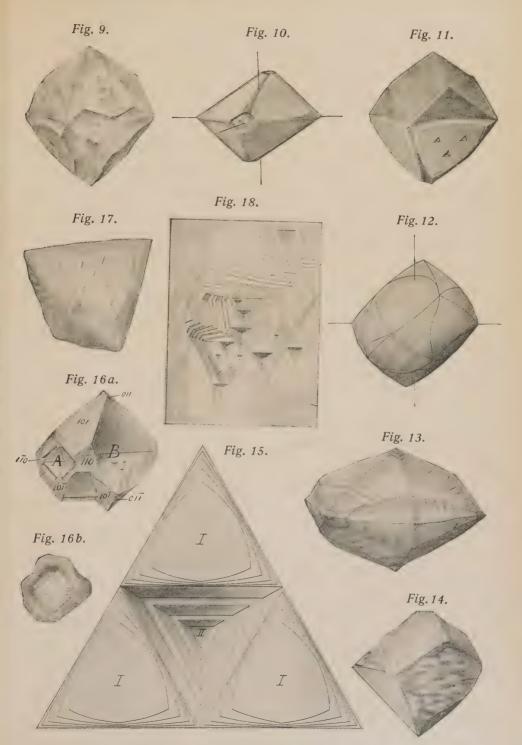


Fig. 1 repräsentiert eine Zeichnung; Fig. 2-8 sind Photographien.

Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.

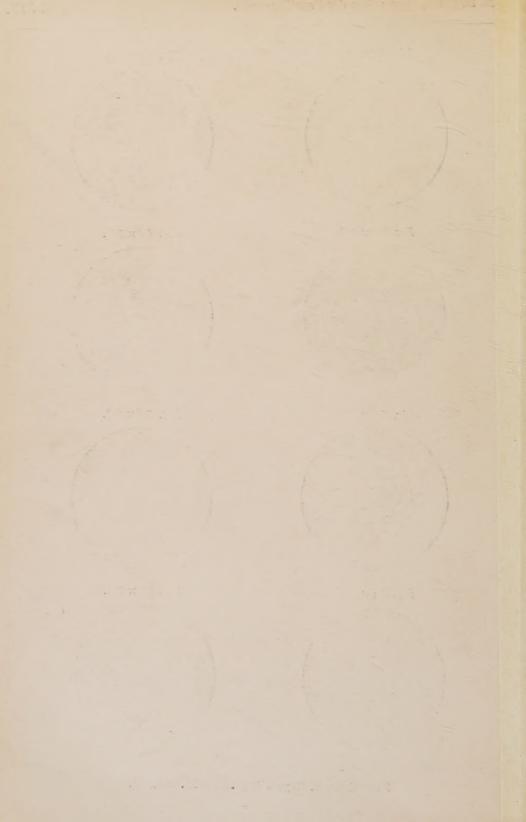


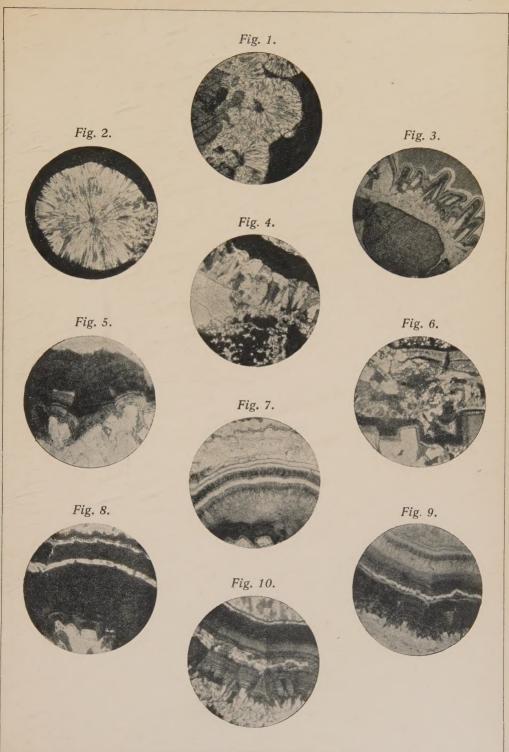
Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.





Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.





Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 51. Bd.

